



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08328312 A**(43) Date of publication of application: **13.12.96**

(51) Int. Cl. **G03G 9/09**
G03G 9/08
G03G 9/083
G03G 9/087
G03G 15/01

(21) Application number: **08046903**(22) Date of filing: **09.02.96**

(30) Priority: **10.02.95 JP 07 45059**
10.02.95 JP 07 45120
28.03.95 JP 07 93164
29.03.95 JP 07 94160

(71) Applicant: **CANON INC**

(72) Inventor: **KUKIMOTO TSUTOMU**
URAWA MOTOO
NOZAWA KEITA
NISHIO YUKI
YOSHIDA SATOSHI
OKADO KENJI
UKAI TOSHIYUKI

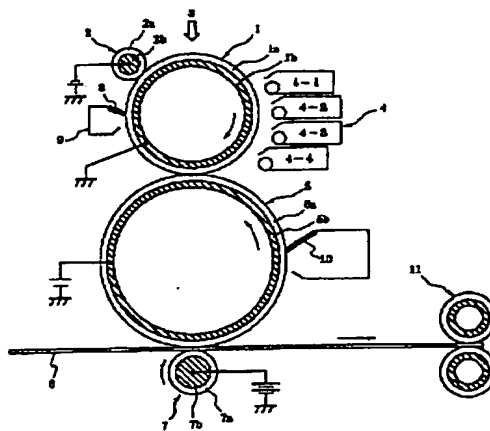
(54) **IMAGE FORMING METHOD, IMAGE FORMING
 DEVICE AND TONER KIT**

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide an image forming method by which a high-quality sharp image can be obtd. with an excellent transfer efficiency of a toner image.

CONSTITUTION: This image forming method includes at least a developing process to develop an electrostatic latent image with a developer to form a toner image on a electrostatic latent image holding body 1, a primary transfer process to transfer the toner image to an intermediate transfer body 5 to which voltage is applied, and a secondary transfer process to transfer the toner image on the intermediate transfer body to a transfer material by pressing a transfer means 7 with voltage applied to a transfer material 6. The developer used contains a toner, and the toner is a black toner containing at least an inorg. fine powder and black toner particles prepared by dispersing a coloring agent in a binder resin. The shape coefft. of the black toner SF-1 and SF-2 satisfy the relation of $110 < (SF-1)2180$, $110 < (SF-2)2140$, and $B/A \geq 1.0$, wherein $A = (SF-1) - 100$ and $B = (SF-2) - 100$.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-328312

(43) 公開日 平成8年(1996)12月13日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/09		G 0 3 G	9/08 3 6 1
	9/08			15/01 J
	9/083			9/08
	9/087			1 0 1
	15/01			3 7 2

審査請求 未請求 請求項の数96 F D (全 42 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平8-46903

(22) 出願日 平成8年(1996)2月9日

(31) 優先権主張番号 特願平7-45059

(32) 優先日 平7(1995)2月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-45120

(32) 優先日 平7(1995)2月10日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平7-93164

(32) 優先日 平7(1995)3月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 久木元 力

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 浦和 茂登男

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 豊田 善雄 (外1名)

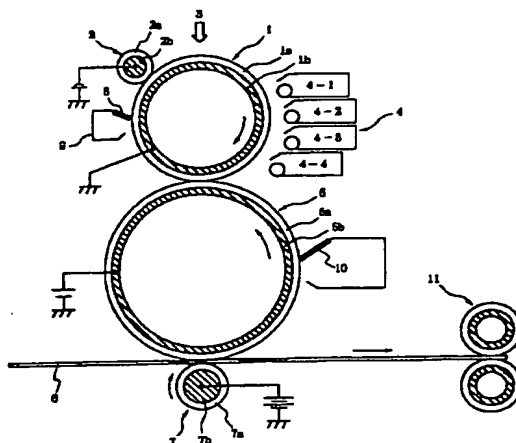
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 画像形成方法、画像形成装置及びトナーキット

(57) 【要約】

【課題】 トナー像の転写効率に優れ、高品位で鮮鋭な画像を得ることができる画像形成方法を提供することにある。

【解決手段】 静電潜像を現像剤で現像して静電潜像担持体1上にトナー像を形成する現像工程、該トナー像を電圧が印加されている中間転写体5上に転写する一次転写工程、及び電圧が印加されている転写手段7を転写材6に押圧させながら該中間転写体上のトナー像を該転写材上へ転写する二次転写工程を少なくとも有する画像形成方法であり、該現像剤は、トナーを有し、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散された黒色トナー粒子と無機微粉体を有する黒色トナーであり、該黒色トナーの形状係数 $SF-1$ の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、 $SF-2$ の値から100を引いた値Bと $SF-1$ の値から100を引いた値Aとの比 B/A の値が1.0以下であることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 静電潜像を現像剤で現像して静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程、

該トナー像を電圧が印加されている中間転写体上に転写する一次転写工程、及び電圧が印加されている転写手段を転写材に押圧させながら該中間転写体上のトナー像を該転写材上へ転写する二次転写工程を少なくとも有する画像形成方法であり、

該現像剤は、トナーを有し、

該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散された黒色トナー粒子と無機微粉体を有する黒色トナーであり、該黒色トナーの形状係数 $SF-1$ の値が $110 < S^*$

$$3.0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$$

を満足する請求項1に記載の画像形成方法。

【請求項3】 該黒色トナーが結着樹脂100重量部に対し、磁性体30～200重量部を含有する磁性トナーであり、該磁性トナーの形状係数 $SF-1$ の値が $120 \leq SF-1 \leq 160$ であり、かつ $SF-2$ の値が $115 \leq SF-2 \leq 140$ である請求項1又は2に記載の画像形成方法。

【請求項4】 該黒色トナーは比 B/A の値が $0.20 \sim 0.90$ である請求項1乃至3のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項5】 該黒色トナーの単位体積あたりの帯電量が $30 \sim 80 C/m^3$ である請求項1乃至4のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項6】 該無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物からなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項1乃至5のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項7】 該無機微粉体が疎水化処理されている請求項1乃至6のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項8】 該無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理されたものである請求項7に記載の画像形成方法。

【請求項9】 該無機微粉体は一次粒径が $30 nm$ 以下であり、該トナーは平均粒径 $30 nm$ を超える第2の微粉体をさらに有している請求項1乃至8のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項10】 該第2の微粉体は、無機微粉体である請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項11】 該第2の微粉体は、樹脂微粉体である請求項9に記載の画像形成方法。

【請求項12】 該第2の微粉体は、実質的に球形である請求項9乃至11のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項13】 該黒色トナー粒子は、BET法によって測定された体積あたりの比表面積が $1.2 \sim 2.5 m^2/cm^3$ である請求項1乃至12のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項14】 該黒色トナー粒子は、 $1 nm \sim 100$

* $F-1 \leq 180$ であり、形状係数 $SF-2$ の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、 $SF-2$ の値から100を引いた値 B と $SF-1$ の値から100を引いた値 A との比 B/A の値が1.0以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項2】 該現像剤は、黒色トナー、イエロートナー、マゼンタトナー又はシアントナーから選択されるトナーを有し、該黒色トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 $S_b (m^2/cm^3)$ と、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 $S_t (m^2/cm^3)$ とが下記条件

$$\text{かつ、} \quad S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

nm の細孔の積算細孔面積比率曲線における60%細孔半径が $3.5 nm$ 以下である請求項1乃至13のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項15】 該黒色トナーは、GPCで測定される分子量分布において、低分子量側のピークが $3000 \sim 15000$ の範囲にある請求項1乃至14のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項16】 静電潜像がイエロートナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にイエロートナー像を形成し、次いでイエロートナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像がマゼンタトナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にマゼンタトナー像を形成し、次いでマゼンタトナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像がシアントナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にシアントナー像を形成し、次いでシアントナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像が黒色トナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上に黒色トナー像を形成し、次いで黒色トナー像が中間転写体上に転写され；中間転写体上のイエロートナー像、マゼンタトナー像、シアントナー像及び黒色トナー像が転写材へ転写される請求項1乃至15のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項17】 黒色トナーは、 $SF-2$ の値がイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーの $SF-2$ の値よりも5以上大きい請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 イエロートナーは、 $SF-1$ が100乃至170であり且つ $SF-2$ が100乃至139であり、マゼンタトナーは、 $SF-1$ が100乃至170であり且つ $SF-2$ が100乃至139であり、シアントナーは $SF-1$ が100乃至170であり且つ $SF-2$ が100乃至139である請求項16又は17に記載の画像形成方法。

【請求項19】 イエロートナーは、 $SF-1$ が100乃至160であり且つ $SF-2$ が100乃至130であり、マゼンタトナーは、 $SF-1$ が100乃至160であり且つ $SF-2$ が100乃至130であり、シアント

ナーはSF-1が100乃至160であり且つSF-2が100乃至130である請求項16又は17に記載の画像形成方法。

【請求項20】 イエロートナーは、SF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125であり、マゼンタトナーは、SF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125であり、シアントナーはSF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125である請求項16又は17に記載の画像形成方法。

【請求項21】 黒色トナーが磁性トナーであり、イエロートナーが非磁性トナーであり、マゼンタトナーが非磁性トナーであり、シアントナーが非磁性トナーである請求項16乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項22】 黒色トナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーが非磁性トナーである請求項16乃至20のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項23】 黒色トナーは、結着樹脂及び黒色着色剤を少なくとも有する混合物を熔融混練し、熔融物を冷却し、冷却された熔融物を粉碎することによって生成された黒色トナー粒子を有し、

イエロートナーは、重合性単量体及びイエロー着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたイエロートナー粒子を有し、

マゼンタトナーは、重合性単量体及びマゼンタ着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたマゼンタトナー粒子を有し、

シアントナーは、重合性単量体及びシアン着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたシアントナー粒子を有する請求項16乃至22のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項24】 該静電潜像担持体は、表面の水に対する接触角が85度以上である請求項1乃至23のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項25】 該静電潜像担持体の表面層にフッ素原子を有する物質を含有する請求項1乃至24のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項26】 フッ素原子を有する物質が、フッ素原子を有する化合物又は樹脂の微粉体である請求項25に記載の画像形成方法。

【請求項27】 該中間転写体及び該転写手段の表面が弾性層から構成されており、該中間転写体の体積固有抵抗値が転写手段の体積固有抵抗値より低い値を示し且つ該中間転写体の表面硬度が、JIS-K-6301で測定して10〜40度の範囲を有し且つ、転写手段の表面の硬度を中間転写体の硬度よりも大きくし、転写手段を中間転写体に押圧し中間転写体側に凹形状のニップを形

成せしめ、転写手段に電圧を印加し転写材上にトナー像を転写せしめる請求項1乃至26のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項28】 中間転写体は、トナー像を担持するための円筒状ドラムを有する請求項1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項29】 中間転写体は、トナー像を担持するためのエンドレスベルトを有する請求項1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

10 【請求項30】 中間転写体は、トナー像を担持するための円筒状ドラムを有し、円筒状ドラム上に担持されたトナー像を転写材へ転写するための転写ベルトを転写手段は有する請求項1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項31】 中間転写体は、トナー像を担持するためのエンドレスベルトを有し、エンドレスベルト上に担持されたトナー像を転写材へ転写するための転写ローラーを転写手段は有する請求項1乃至27のいずれかに記載の画像形成方法。

20 【請求項32】 黒色トナーは、液体潤滑剤を含有している請求項1乃至31のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項33】 液体潤滑剤が、液体潤滑剤を20〜90重量%含有した潤滑担体粒子の形態でトナー中に含有されている請求項32に記載の画像形成方法。

【請求項34】 黒色トナーは、磁性トナーであり、磁性トナーに含有される磁性体に液体潤滑剤が担持されている請求項32又は33に記載の画像形成方法。

30 【請求項35】 液体潤滑剤の25℃における粘度が10〜20万cStである請求項32乃至34のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項36】 静電潜像担持体、静電潜像担持体上にトナー像を形成するための現像剤を有する現像手段、静電潜像担持体から転写されるトナー像を担持するための、バイアス印加手段を有する中間転写体、及び中間転写体上のトナー像を転写材へ転写するための、バイアス印加手段を有する中間転写体を押圧するように設置されている転写手段を少なくとも有する画像形成装置であり、

40 該現像剤は、トナーを有し、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散された黒色トナー粒子と無機微粉体を有する黒色トナーであり、該黒色トナーの形状係数SF-1の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、形状係数SF-2の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比B/Aの値が1.0以下であることを特徴とする画像形成装置。

50 【請求項37】 該黒色トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積Sb (m^2/cm^3)

と、該黒色トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 S_t (m^2/c *
 $3.0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$

を満足する請求項36に記載の画像形成装置。

【請求項38】 該黒色トナーが結着樹脂100重量部に対し、磁性体30～200重量部を含有する磁性トナーであり、該磁性トナーの形状係数 $SF-1$ の値が 1.2
 $0 \leq SF-1 \leq 1.60$ であり、かつ $SF-2$ の値が 1.1
 $5 \leq SF-2 \leq 1.40$ である請求項36又は37に記載の画像形成装置。

【請求項39】 該黒色トナーは比 B/A の値が 0.2
 $0 \sim 0.90$ である請求項36乃至38のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項40】 該黒色トナーの単位体積あたりの帯電量が $30 \sim 80 C/m^3$ である請求項36乃至39のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項41】 該無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物からなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項36乃至40のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項42】 該無機微粉体が疎水化処理されている請求項36乃至41のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項43】 該無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理されたものである請求項42に記載の画像形成装置。

【請求項44】 該無機微粉体は一次粒径が $30 nm$ 以下であり、該トナーは平均粒径 $30 nm$ を超える第2の微粉体をさらに有している請求項36乃至43のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項45】 該第2の微粉体は、無機微粉体である請求項44に記載の画像形成装置。

【請求項46】 該第2の微粉体は、樹脂微粉体である請求項44に記載の画像形成装置。

【請求項47】 該第2の微粉体は、実質的に球形である請求項44乃至46のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項48】 該黒色トナー粒子は、BET法によって測定された体積あたりの比表面積が $1.2 \sim 2.5 m^2/cm^3$ である請求項36乃至47のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項49】 該黒色トナー粒子は、 $1 nm \sim 100 nm$ の細孔の積算細孔面積比率曲線における60%細孔半径が $3.5 nm$ 以下である請求項36乃至48のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項50】 該黒色トナーは、GPCで測定される分子量分布において、低分子量側のピークが $3000 \sim 15000$ の範囲にある請求項36乃至49のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項51】 静電潜像がイエロートナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にイエロートナー像

* m^3) とが下記条件

かつ、 $S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$

を形成し、次いでイエロートナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像がマゼンタトナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にマゼンタトナー像を形成し、次いでマゼンタトナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像がシアントナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上にシアントナー像を形成し、次いでシアントナー像が中間転写体上に転写され；静電潜像が黒色トナーを有する現像剤で現像されて静電潜像担持体上に黒色トナー像を形成し、次いで黒色トナー像が中間転写体上に転写され；中間転写体上のイエロートナー像、マゼンタトナー像、シアントナー像及び黒色トナー像が転写材へ転写される請求項36乃至50のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項52】 黒色トナーは、 $SF-2$ の値がイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーの $SF-2$ の値よりも5以上大きい請求項51に記載の画像形成装置。

【請求項53】 イエロートナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 170 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 139 であり、マゼンタトナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 170 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 139 であり、シアントナーは $SF-1$ が 100 乃至 170 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 139 である請求項51又は52に記載の画像形成装置。

【請求項54】 イエロートナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 160 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 130 であり、マゼンタトナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 160 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 130 であり、シアントナーは $SF-1$ が 100 乃至 160 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 130 である請求項51又は52に記載の画像形成装置。

【請求項55】 イエロートナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 150 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 125 であり、マゼンタトナーは、 $SF-1$ が 100 乃至 150 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 125 であり、シアントナーは $SF-1$ が 100 乃至 150 であり且つ $SF-2$ が 100 乃至 125 である請求項51又は52に記載の画像形成装置。

【請求項56】 黒色トナーが磁性トナーであり、イエロートナーが非磁性トナーであり、マゼンタトナーが非磁性トナーであり、シアントナーが非磁性トナーである請求項51乃至55のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項57】 黒色トナー、イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーが非磁性トナーである請求項51乃至55のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項58】 黒色トナーは、結着樹脂及び黒色着色剤を少なくとも有する混合物を熔融混練し、溶融物を冷

7

却し、冷却された溶融物を粉砕することによって生成された黒色トナー粒子を有し、

イエロートナーは、重合性単量体及びイエロー着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたイエロートナー粒子を有し、

マゼンタトナーは、重合性単量体及びマゼンタ着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたマゼンタトナー粒子を有し、

シアントナーは、重合性単量体及びシアン着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたシアントナー粒子を有する請求項51乃至57のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項59】 該静電潜像担持体は、表面の水に対する接触角が85度以上である請求項36乃至58のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項60】 該静電潜像担持体の表面層にフッ素原子を有する物質を含有する請求項36乃至59のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項61】 フッ素原子を有する物質が、フッ素原子を有する化合物又は樹脂の微粉体である請求項60に記載の画像形成装置。

【請求項62】 該中間転写体及び該転写手段の表面が弾性層から構成されており、該中間転写体の体積固有抵抗値が転写手段の体積固有抵抗値より低い値を示し且つ該中間転写体の表面硬度が、JIS-K-6301で測定して10〜40度の範囲を有し且つ、転写手段の表面の硬度を中間転写体の硬度よりも大きくし、転写手段を中間転写体に押圧し中間転写体側に凹形状のニップを形成せしめ、転写手段に電圧を印加し転写材上にトナー像を転写せしめる請求項36乃至61のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項63】 中間転写体は、トナー像を担持するための円筒状ドラムを有する請求項36乃至62のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項64】 中間転写体は、トナー像を担持するためのエンドレスベルトを有する請求項36乃至62のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項65】 中間転写体は、トナー像を担持するための円筒状ドラムを有し、円筒状ドラム上に担持されたトナー像を転写材へ転写するための転写ベルトを転写手段は有する請求項36乃至62のいずれかに記載の画像形成装置。

*

$$3. 0 \leq S_b / S_t \leq 7.0$$

を満足する請求項71乃至73のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項75】 該黒色トナーが結着樹脂100重量部に対し、磁性体30〜200重量部を含有する磁性トナ

8

*【請求項66】 中間転写体は、トナー像を担持するためのエンドレスベルトを有し、エンドレスベルト上に担持されたトナー像を転写材へ転写するための転写ローラーを転写手段は有する請求項36乃至62のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項67】 黒色トナーは、液体潤滑剤を含有している請求項36乃至66のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項68】 液体潤滑剤が、液体潤滑剤を20〜90重量%含有した潤滑担体粒子の形態でトナー中に含有されている請求項67に記載の画像形成装置。

【請求項69】 黒色トナーは、磁性トナーであり、磁性トナーに含有される磁性体に液体潤滑剤が担持されている請求項67又は68に記載の画像形成装置。

【請求項70】 液体潤滑剤の25℃における粘度が10〜20万cStである請求項67乃至69のいずれかに記載の画像形成装置。

【請求項71】 少なくともイエロー系着色剤と結着樹脂とを含有するイエロートナー粒子及び無機微粉体を有するイエロートナーと、

少なくともマゼンタ系着色剤と結着樹脂とを含有するマゼンタトナー粒子及び無機微粉体を有するマゼンタトナーと、

少なくともシアン系着色剤と結着樹脂とを含有するシアントナー粒子及び無機微粉体を有するシアントナーと、

少なくともカーボンブラックまたは／および磁性体と結着樹脂とを含有する黒色トナー粒子及び無機微粉体を有する黒色トナーを有するトナーキットにおいて、該黒色トナーは形状係数SF-2の値が140以下であり且つイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーの形状係数SF-2より大きいことを特徴とするトナーキット。

【請求項72】 該黒色トナーの形状係数SF-2が120乃至160である請求項71に記載のトナーキット。

【請求項73】 該黒色トナーは、磁性トナーであり、該イエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーは非磁性トナーである請求項71又は72に記載のトナーキット。

【請求項74】 各色トナーのBET法によって測定された単位体積あたりの比表面積 S_b (m^2/cm^3)と、各色トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から算出した単位体積あたりの比表面積 S_t (m^2/cm^3)とが下記条件

$$\text{かつ、 } S_b \geq S_t \times 1.5 + 1.5$$

であり、該磁性トナーの形状係数SF-1の値が120 ≤ SF-1 ≤ 160であり、かつSF-2の値が115 ≤ SF-2 ≤ 140である請求項71乃至74のいずれかに記載のトナーキット。

50

【請求項76】 各色トナーは比B/Aの値が0.20～0.90である請求項71乃至75のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項77】 各色トナーの単位体積あたりの帯電量が30～80C/m³である請求項71乃至76のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項78】 該無機微粉体がチタニア、アルミナ、シリカあるいはその複酸化物からなるグループから選ばれる無機微粉体である請求項71乃至77のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項79】 該無機微粉体が疎水化処理されている請求項71乃至78のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項80】 該無機微粉体が少なくともシリコンオイルで処理されたものである請求項79に記載のトナーキット。

【請求項81】 該無機微粉体は一次粒径が30nm以下であり、該トナーは平均粒径30nmを超える第2の微粉体をさらに有している請求項71乃至80のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項82】 該第2の微粉体は、無機微粉体である請求項81に記載のトナーキット。

【請求項83】 該第2の微粉体は、樹脂微粉体である請求項81に記載のトナーキット。

【請求項84】 該第2の微粉体は、実質的に球形である請求項81乃至83のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項85】 該トナー粒子は、BET法によって測定された体積あたりの比表面積が1.2～2.5m²/cm³である請求項71乃至84のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項86】 該トナー粒子は、1nm～100nmの細孔の積算細孔面積比率曲線における60%細孔半径が3.5nm以下である請求項71乃至85のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項87】 該トナーは、GPCで測定される分子量分布において、低分子量側のピークが3000～15000の範囲にある請求項71乃至86のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項88】 黒色トナーは、SF-2の値がイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーのSF-2の値よりも5以上大きい請求項71乃至87のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項89】 イエロートナーは、SF-1が100乃至170であり且つSF-2が100乃至139であり、マゼンタトナーは、SF-1が100乃至170であり且つSF-2が100乃至139であり、シアントナーはSF-1が100乃至170であり且つSF-2が100乃至139である請求項71乃至88のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項90】 イエロートナーは、SF-1が100

乃至160であり且つSF-2が100乃至130であり、マゼンタトナーは、SF-1が100乃至160であり且つSF-2が100乃至130であり、シアントナーはSF-1が100乃至160であり且つSF-2が100乃至130である請求項71乃至88のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項91】 イエロートナーは、SF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125であり、マゼンタトナーは、SF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125であり、シアントナーはSF-1が100乃至150であり且つSF-2が100乃至125である請求項71乃至88のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項92】 黒色トナーは、結着樹脂及び黒色着色剤を少なくとも含有する混合物を熔融混練し、熔融物を冷却し、冷却された熔融物を粉碎することによって生成された黒色トナー粒子を有し、

イエロートナーは、重合性単量体及びイエロー着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたイエロートナー粒子を有し、

マゼンタトナーは、重合性単量体及びマゼンタ着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたマゼンタトナー粒子を有し、

シアントナーは、重合性単量体及びシアン着色剤を少なくとも含有する重合性単量体組成物の微粒子を水系媒体中で重合することによって生成されたシアントナー粒子を有する請求項71乃至91のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項93】 黒色トナーは、液体潤滑剤を含有している請求項71乃至92のいずれかに記載のトナーキット。

【請求項94】 液体潤滑剤が、液体潤滑剤を20～90重量%含有した潤滑担体粒子の形態でトナー中に含有されている請求項93に記載のトナーキット。

【請求項95】 黒色トナーは、磁性トナーであり、磁性トナーに含有される磁性体に液体潤滑剤が担持されている請求項93又は94に記載のトナーキット。

【請求項96】 液体潤滑剤の25℃における粘度が10～20万cStである請求項93乃至95のいずれかに記載のトナーキット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電子写真法又は静電記録法において、中間転写体を用いた画像形成方法、画像形成装置及びそれに使用されるトナーキットに関するものである。詳しくは、本発明は、静電潜像担持体上にトナー像を形成後、トナー像を静電潜像担持体から中間転写体上に転写し、さらに、中間転写体からトナー像を

転写材上に転写させて画像形成する、複写機、プリンター、ファックス等に用いられる画像形成方法、画像形成装置及びそれに使用されるトナーキットに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法としては多数の方法が知られている。一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に静電潜像を形成し、次いで該静電潜像をトナーで現像を行なってトナー像を形成し、必要に応じて紙の如き転写材にトナー像を転写した後、熱・圧力等により転写材上にトナー画像を定着して複写物又はプリントを得るものである。

【0003】従来、フルカラー複写機においては、4つの感光体を用い各感光体上に形成された静電潜像をシアントナー、マゼンタトナー、シアントナー又は黒色トナーを用いて現像し、ベルト状転写体で転写材を搬送し、各色トナー像を転写材へ転写後、フルカラー画像を形成せしめる方法や、1つの感光体に対向せしめた転写材保持体表面に静電気力やグリッパーの如き機械的作用により転写材を巻き付け、現像・転写工程を4回転実施することでフルカラー画像を得る方法が一般的に利用されている。

【0004】近年フルカラー用転写材として通常の紙やオーバーヘッドプロジェクター用フィルム(OHP)以外に、厚紙、カード、葉書の如き小サイズ紙への対応の必要性が増してきている。4つの感光体を用いる上記の方法においては、転写材が平板状で搬送されるため多様な転写材への適用範囲は広いが、複数のトナー像を正確に転写材の所定の位置に重ね合わせる必要があり、少しのレジストレーションの相違によっても画質が低下する。レジストレーションの精度を高めるため、転写材の搬送機構が複雑化し、部品点数の増加を招くという問題がある。一方、転写材を転写材保持体表面に吸着させ巻き付ける方法では、秤量の大きな厚紙を用いる際、転写材のコシの強さで転写材の後端が密着不良を起こし、結果的に転写不良に起因する画像欠陥を起こしやすい。小サイズ紙においても同様に画像欠陥が発生しやすい。

【0005】一方、中間転写体を用いた画像形成方法も提案されている。

【0006】例えば、ドラム形状の中間転写体を用いるフルカラー画像装置は、米国特許第5,187,526号明細書で提案されている。しかしながら、米国特許第5,187,526号には、トナー粒子の形状及び構成に関しての具体的記載がない。

【0007】さらに、特開昭59-15739号公報は、平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下のトナーで形成されたトナー像を、中間転写体へ転写し、中間転写体上のトナー像を転写体へさらに転写する記録方法について記載し、さらに、トナーの製造方法の一つとして懸濁重合法を用いて、直接的にトナー粒子を生成する方法が記載されている。

【0008】しかしながら、特開昭59-15739号公報に記載されている転写工程は、押圧転写または粘着転写を用いた転写であり、多数枚耐久中に中間転写体の表面が汚染されやすく、電界中での電氣的引力を主に使用してトナー像を転写する転写工程とは全く相違している。

【0009】さらに、特開昭59-50473号公報には、像担持体上のトナー像を所定温度に加熱された支持体表面上に耐熱性弾性層と付加重合型シリコンゴムで形成された表面層とを有する中間転写体に転写し、中間転写体上のトナー像をさらに転写材へ転写する静電記録方法または電子写真複写法を記載している。

【0010】しかしながら、特開昭59-50473号公報に記載の画像形成方法は、加熱された中間転写体と接触している像担持体が、劣化しやすい。また、電圧が印加されている中間転写体を用いた転写工程に関する記載はない。中間転写体を用いる系においては、トナー像を感光体のごとき静電荷像保持体から中間転写体に一旦転写後、更に中間転写体から転写材上に再度転写することが必要であり、トナーの転写効率を従来以上に高める必要がある。

【0011】中間転写体から転写材へのトナー像の転写効率が悪いことから、中間転写体にはクリーニング部材が必須であったが、中間転写体の寿命上好ましくなく、転写効率の改良が求められていた。

【0012】さらに、特開昭61-279864号公報においては形状係数SF-1及びSF-2を規定したトナーが提案されている。しかしながら、該公報の実施例のトナーの追試を行った結果、転写効率が低く、特に中間転写体を用いた画像形成装置に用いた場合の転写効率は不十分であり、さらなる改良が必要であった。

【0013】特開昭63-235953号公報においては機械的衝撃力により球形化した磁性トナーが提案されている。しかしながら、中間転写体を用いた画像形成装置に用いた場合の転写効率はいまだ不十分であり、さらなる改良が必要であった。

【0014】さらに、最近では環境保護の観点から、従来から使用されているコロナ放電を利用した一次帯電及び転写プロセスからオゾン発生のおとんどない感光体当接部材を用いた一次帯電及び転写プロセスが主流となりつつある。

【0015】具体的には、帯電部材である中抵抗ローラーや中抵抗ブラシに電圧を印加して該ローラー又はブラシを被帯電体である感光体に接触させて感光体表面を所定の電位に帯電させるものである。例えば、特公昭50-13661号公報においては、芯金にナイロン又はポリウレタンゴムからなる誘電体を被覆したローラーを使うことによって感光体を荷電する時に低電圧を印加することが可能である。特開昭63-149669号公報や特開平2-123385号公報において、接触帯電方法

や接触転写方法に関して提案されている。静電潜像担持体に導電性弾性ローラーを当接し、該導電性ローラーに電圧を印加しながら該静電潜像担持体を一様に帯電し、次いで露光により静電潜像を形成し、現像工程によってトナー像を得た後該静電潜像担持体に電圧を印加した別の導電性ローラーを押圧しながらその間に転写材を通過させ、該静電潜像担持体上のトナー画像を転写材に転写した後、定着工程を経て複写画像を得ている。

【0016】しかしながら、このようなコロナ放電を用いない接触転写方式においては、転写部材が転写時に転写部材を介して感光体に当接されるため、感光体上に形成されたトナー像を転写材へ転写する際にトナー像が圧接され、図5に示す如き、所謂転写中抜けと称される部分的な転写不良の問題が生じやすい。

【0017】複数のトナー像を現像後転写せしめるフルカラー複写機又はフルカラープリンタを用いた場合においては、白黒複写機を用いられる一色の黒トナーの場合と比較し中間転写体上のトナー量が増加し、SF-1及びSF-2の大きい従来の不定形トナーを用いた場合には、転写効率を向上させることが困難である。更に一般の不定形トナーを用いた場合には、感光体とクリーニング部材の間や中間転写体とクリーニング部材との間、及び／又は感光体と中間転写体間でのズリ力や摺擦力のために感光体表面や中間転写体表面にトナーの融着やフィルミングが発生しやすい。さらに転写効率が悪化しやすく、フルカラー画像の生成においては4色のトナー像が均一に転写されにくく、中間転写体を用いる場合には、色ムラやカラーバランスの面で問題が生じやすく、高画質のフルカラー画像を安定して出力することは容易ではない。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記の従来技術の問題点を解決した中間転写体を用いる画像形成方法を提供することにある。

【0019】本発明の目的は、トナー像の転写効率に優れた画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0020】本発明の目的は、厚紙またはカード及び葉書のごとき小サイズ転写材へも転写できる画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0021】本発明の目的は、静電潜像保持体表面及び中間転写体表面におけるトナー融着やフィルミングの発生が抑制されている画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0022】本発明の目的は、マルチカラー画像又はフルカラー画像の形成に優れている画像形成方法及び画像形成装置を提供することにある。

【0023】本発明の目的は、上述のフルカラー画像形成方法に好適なトナーキットを提供することにある。

【0024】本発明の目的は、画像濃度が高く、細線再

現性、ハイライト階調性の優れたトナーキットを提供することにある。

【0025】本発明の目的は、転写時に飛び散りのない転写性の優れたトナーキットを提供することにある。

【0026】本発明の目的は、長時間の使用で性能の変化のないトナーキットを提供することにある。

【0027】

【課題を解決するための手段】本発明は、静電潜像を現像剤で現像して静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程、該トナー像を電圧が印加されている中間転写体上に転写する一次転写工程、及び電圧が印加されている転写手段を転写材に押圧させながら該中間転写体上のトナー像を該転写材上へ転写する二次転写工程を少なくとも有する画像形成方法であり、該現像剤は、トナーを有し、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散された黒色トナー粒子と無機微粉体を有する黒色トナーであり、該黒色トナーの形状係数SF-1の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、形状係数SF-2の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比 B/A の値が1.0以下であることを特徴とする画像形成方法に関する。

【0028】さらに、本発明は、静電潜像担持体、静電潜像担持体上にトナー像を形成するための現像剤を有する現像手段、静電潜像担持体から転写されるトナー像を担持するための、バイアス印加手段を有する中間転写体、及び中間転写体上のトナー像を転写材へ転写するための、バイアス印加手段を有する中間転写体を押圧するように設置されている転写手段を少なくとも有する画像形成装置であり、該現像剤は、トナーを有し、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散された黒色トナー粒子と無機微粉体を有する黒色トナーであり、該黒色トナー本発明は、静電潜像担持体上にトナー像を形成する現像工程と、該トナー像を電圧が印加されている中間転写体上に転写する一次転写工程と、電圧が印加されている転写部材を転写材に接触させながら該中間転写体上のトナー像を該転写材上へ転写する二次転写工程を有する電子写真装置を用いる画像形成方法において、該トナーが、少なくとも結着樹脂中に着色剤が分散されたトナー粒子と無機微粉体を有するトナーであり、該トナーの画像解析装置で測定した形状係数SF-1の値が $110 < SF-1 \leq 180$ であり、形状係数SF-2の値が $110 < SF-2 \leq 140$ であり、SF-2の値から100を引いた値BとSF-1の値から100を引いた値Aとの比 B/A の値が1.0以下であることを特徴とする画像形成装置に関する。

【0029】さらに、本発明は、少なくともイエロー系着色剤と結着樹脂とを含有するイエロートナー粒子及び無機微粉体を有するイエロートナーと、少なくともマゼンタ系着色剤と結着樹脂とを含有するマゼンタトナー粒

子及び無機微粉体を有するマゼンタトナーと、少なくともシアン系着色剤と結着樹脂とを含有するシアントナー粒子及び無機微粉体を有するシアントナーと、少なくともカーボンブラックまたは／および磁性体と結着樹脂とを含有する黒色トナー粒子及び無機微粉体を有する黒色トナーを有するトナーキットにおいて、該黒色トナーは形状係数SF-2の値が140以下であり且つイエロートナー、マゼンタトナー及びシアントナーの形状係数SF-2より大きいことを特徴とするトナーキットに関する。

【0030】

【発明の実施の形態】本発明において、形状係数SF-1及び形状係数SF-2とは、例えば日立製作所製FE-SEM(S-800)を用い、1000倍に拡大した2μm以上のトナー像を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介して、例えばニコレ社製画像解析装置(Luzex III)に導入し解析を行い下式より算出し得られた値を形状係数SF-1及び形状係数SF-2と定義する。

【0031】

【数1】

$$SF-1 = \frac{(MXLNG)^2}{AREA} \times \frac{\pi}{4} \times 100$$

$$SF-2 = \frac{(PERIME)^2}{AREA} \times \frac{1}{4\pi} \times 100$$

【0032】(式中、MXLNGは粒子の絶対最大長、PERIMEは粒子の周囲長、AREAは粒子の投影面積を示す。)

【0033】形状係数SF-1はトナー粒子の丸さの割合を示し、形状係数SF-2はトナー粒子表面の凹凸の割合を示している。

【0034】黒色トナーの形状係数SF-1が180を超えるかあるいはSF-2が140を超えると、球形から離れて不定形に近づき、現像器内でトナーが破碎され易く、粒度分布が変動したり、帯電量分布がブロードになりやすく地かぶりや反転かぶりが生じやすい。静電像保持体から中間転写体への転写時におけるトナー像の転写効率の低下、および中間転写体から転写材への転写時におけるトナー像の転写効率の低下やライン画像の転写中抜けを招き好ましくない。黒色トナーのSF-1が110以下の時あるいはトナーの球状係数SF-2が110以下の場合、及び比B/Aの値が1.0を超えると、一般にクリーニング不良が発生しやすい。本発明は上記課題を少なくとも黒色トナーの形状が本発明で規定する条件を満足することで解決したものである。

【0035】より好ましくは、SF-1の値が120≤SF-1≤160であり、かつSF-2の値が115≤SF-2≤140である。粉碎法で製造したトナー粒子

を曲面化処理したものが好ましく用いられる。

【0036】シアントナー、イエロー、マゼンタトナー及び黒色トナーを有するフルカラートナーキットにおいては、黒色トナーのSF-2を最も大きくするのが好ましい。

【0037】従来より転写性を向上させる目的で、静電潜像担持体上のトナー像を再帯電あるいは除電したりして適正化にすることが試みられているが、転写材上での飛び散りが増加したりと必ずしも満足のいくものではなかった。この傾向は特に黒色トナーにおいて目立ちやすく、トナーの現像と転写性を良好に両立する必要がある。

【0038】トナー形状について検討を重ねたところ、ブラックトナーの形状を他の色よりも非球状化にすることで、その凸部へ現像あるいは転写電界が有効に作用し、さらにその適度な表面抵抗故、電界がトナー粒子に均一に作用し、高画質化が達成できることを知見した。

【0039】トナー粒子表面に適度に存在する凸部が電極効果として有効に機能し、飛び散りのない転写性が得られる。

【0040】黒色トナーのSF-2は、シアントナーのSF-2、イエロートナーのSF-2及びマゼンタトナーのSF-2よりも5以上大きい方が好ましい。

【0041】さらにシアントナー、イエロートナー及びマゼンタトナーはSF-1が100乃至170(より好ましくは100乃至160、さらに好ましくは100乃至150)であり、SF-2が100乃至139(より好ましくは100乃至130、さらに好ましくは100乃至125)が良い。

【0042】黒色トナーにおいて、SF-2から100を引いた値BとSF-1から100を引いた値Aとの比B/Aの値は図6において、原点を通る直線の傾きを示す。比B/Aは好ましくは0.20~0.90(さらには0.35~0.85)であることが、良好な現像性を維持しながら転写性が向上するために、好ましい。

【0043】さらにトナー粒子表面に無機微粉体を有することで、転写効率の向上及び文字やライン画像の転写中抜けが改善される。この時、BET法によって測定された単位体積あたりの比表面積S_bと、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径(D₄)から算出した単位体積あたりの比表面積S_t(S_t=6/D₄)の関係が3.0≤S_b/S_t≤7.0かつ、S_b≥S_t×1.5+1.5であることが好ましい。さらにS_bが3.2~6.8m²/cm³(より好ましくは3.4~6.3m²/cm³)であることがよい。

【0044】上記比率が3.0倍未満であると転写効率が低下し、7.0倍を超えると画像濃度が低下する。これはトナー粒子に添加される無機微粒子がトナー粒子とトナー像担持体との間でスペーサーとして有効に挙動することに因ると考えられる。

【0045】上記範囲のトナーの比表面積は、トナー粒子の比表面積とトナー粒子に添加する無機微粉体の比表面積、添加量及び添加混合強度を制御することで達成される。添加混合強度が強すぎると、無機微粒子がトナー粒子中に埋め込まれてしまい、転写効率の向上が少ない。

【0046】さらには無機微粉体が有効に使われるためにトナー粒子の体積あたりの比表面積 S_r が $1.2 \sim 2.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ (好ましくは $1.4 \sim 2.1 \text{ m}^2/\text{cm}^3$) であり、トナーを真球と仮定した際の重量平均粒径から計算される体積あたりの理論比表面積の $1.5 \sim 2.5$ 倍であることが良い。

【0047】無機微粉体の添加によって、比表面積は $1.5 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ 以上増加することが好ましい。無機粒子を添加する前のトナー粒子の $1 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ の細孔の積算細孔面積比率曲線における 60% 細孔半径が 3.5 nm 以下であるほうがよい。この際、トナーの BET 比表面積 S_b とトナー粒子の BET 比表面積 S_r の比 S_b/S_r の値は $2 \sim 5$ の範囲にあることが好ましい。

【0048】これらは、トナー粒子に添加される無機微粉体の一次粒径以上の、トナー粒子中の細孔を減ずることによって、該無機微粉体がさらに有効に挙動し、転写効率を向上させるものと考えられる。

【0049】比表面積は BET 法に従って、比表面積測定装置オートソープ 1 (湯浅アイオニクス社製) を用いて試料表面に窒素ガスを吸着させ、BET 多点法を用いて比表面積を算出する。 60% 細孔半径は、脱離側の細孔半径に対する積算細孔面積比率曲線から求める。オートソープ 1 においては細孔分布の計算は Barrett, Joyner & Harenda (B. J. H) によって考えられた B. J. H 法で行う。

【0050】本発明においては、多種の転写材に対応させるために中間転写体を設けているので転写工程が実質 2 回行われるため、転写効率の低下はトナーの利用効率の低下を招き問題となる。デジタルフルカラー複写機やプリンターに於いては色画像原稿を予め B (ブルー) フィルター、G (グリーン) フィルター、R (レッド) フィルターを用い色分解した後、感光体上に $20 \sim 70 \mu\text{m}$ のドット潜像を形成し Y (イエロー) トナー、M (マゼンタ) トナー、C (シアン) トナー、B (ブラック) トナーの各色トナーを用いて減色混合作用を利用し原稿に忠実な多色カラー画像を再現する必要がある。この際感光体上又は中間体上には、Y トナー、M トナー、C トナー、B トナーが原稿や CRT の色情報に対応して多重にトナーが乗るため本発明に使用されるトナーは、極めて高い転写性が要求される。

【0051】黒トナーは好ましくは磁性トナーが良く、他の色のカラートナーはあざやかな色とする上で好ましくは非磁性トナーが良い。

【0052】更に高画質化のため微小な潜像ドットを忠実に現像するために、トナー粒子は重量平均径が $4 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ であることが好ましい。重量平均径が 4 乃至 $9 \mu\text{m}$ のトナー粒子においては、転写効率の低下が少なく感光体や中間転写体上に転写残のトナーが少なく、さらに、カブリ・転写不良に基づく画像の不均一ムラが発生しにくい。さらに、トナー粒子の重量平均径が 4 乃至 $9 \mu\text{m}$ の場合には、文字やライン画像の飛び散りが生じにくい。

【0053】トナーの平均粒径及び粒度分布はコールターカウンター T A - I I 型あるいはコールターマルチサイザー (コールター社製) の如き測定機を用い、個数分布、体積分布を出力するインターフェイス (日科機製) 及び PC 9801 パーソナルコンピュータ (NEC 製) を接続し、電解液は 1 級塩化ナトリウムを用いて 1% NaCl 水溶液を調製する。たとえば、ISOTON R - I I (コールターサイエンティフィックジャパン社製) が使用できる。測定法としては、前記電解水溶液 $100 \sim 150 \text{ ml}$ 中に分散剤として界面活性剤 (好ましくはアルキルベンゼンスルホン酸塩) を $0.1 \sim 5 \text{ ml}$ 加え、更に測定試料を $2 \sim 20 \text{ mg}$ 加える。試料を懸濁した電解液は超音波分散器で約 $1 \sim 3$ 分間分散処理を行ない前記コールターカウンター T A - I I 型によりアパーチャーとして $100 \mu\text{m}$ アパーチャーを用いて、 $2 \mu\text{m}$ 以上のトナーの体積、個数を測定して体積分布と個数分布とを算出する。それから、本発明に係わる体積分布から求めた体積基準の重量平均粒径 (D_4)、個数分布から求めた個数基準の長さ平均粒径 (D_1) を求める。

【0054】本発明に係わるトナーの単位体積あたりの帯電量 (二成分法) は $30 \sim 80 \text{ C}/\text{m}^3$ (より好ましくは $40 \sim 70 \text{ C}/\text{m}^3$) であることが、電圧を印加した転写手段を用いる転写方法において転写効率を向上させる上で好ましい。

【0055】本発明におけるトナーの二成分法による帯電量 (二成分トリボ) の測定法を図 4 を参照しながら以下に示す。

【0056】 23°C 、相対湿度 60% 環境下、キャリアとして鉄粉 EFV 200/300 (パウダーテック社製) を用い、キャリア 9.5 g にトナー 0.5 g を加えた混合物を $50 \sim 100 \text{ ml}$ 容量のポリエチレン製の瓶に入れ 50 回手で震盪する。次いで、底に 500 メッシュのスクリーン 23 のある金属製の測定容器 22 に前記混合物 $1.0 \sim 1.2 \text{ g}$ を入れ、金属製のフタ 24 をする。この時の測定容器 22 全体の重量を秤り $W_1 (\text{g})$ とする。次に吸引機 (測定容器 22 と接する部分は少なくとも絶縁体) において、吸引口 27 から吸引し風量調節弁 26 を調節して真空計 25 の圧力を 2450 Pa (250 mmHg) とする。この状態で一分間吸引を行ないトナーを吸引除去する。この時の電位計 29 の電位

をV (ボルト) とする。28はコンデンサーであり容量をC (μF) とする。吸引後の測定機全体の重量を秤りW₂ (g) とする。このトナーの摩擦帯電量 (mC/kg) は、下式の如く計算される。

【0057】

摩擦帯電量 (mC/kg) = CV / (W₁ - W₂)

【0058】さらに、上記摩擦帯電量に真密度を乗じることで、単位体積あたりの摩擦帯電量 (C/m³) が得られる。

【0059】トナーの真密度はガス置換式密度計Accupyc1330 (マイクロメリティックス社製) を用いて測定する。

【0060】トナーに用いられる結着樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) の分子量分布において、低分子量のピークが3000~15000の範囲にあることが、粉碎法で生成したトナーの形状を熱と機械的衝撃力でコントロールする上で好ましい。低分子量のピークが15000を超えると、形状係数SF-1及びSF-2を本発明の範囲に制御しにくく、転写効率の向上が十分ではない。分子量3000未満では、トナー粒子の表面処理時に融着を生じやすい。分子量は、GPCにより測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いてテトラヒドロフラン (THF) で20時間抽出を行ったサンプルを用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 806, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。

【0061】重量平均分子量 (Mw) と数平均分子量 (Mn) の比率 (Mw/Mn) は、2~100を示す樹脂が本発明には好ましい。

【0062】トナーのガラス転移点 (T_g) は定着性、保存性の点から50℃~75℃ (さらに好ましくは、52℃~70℃) が好ましい。

【0063】トナーのガラス転移点の測定にはたとえば、パーキンエルマー社製のDSC-7のような高精度の内熱式入力補償型の示差走査熱量計で測定を行う。測定方法は、ASTM D3418-82に準じて行う。本発明においては、資料を1回昇温させ前履歴をとった後、急冷し、再度温度速度10℃/min、温度0~200℃の範囲で昇温させたときに測定されるDSC曲線を用いる。

【0064】本発明に使用される結着樹脂は、ポリスチレン; ポリ-p-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン置換体の単重合体; スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-α-クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合

体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体; ポリ塩化ビニル、フェノール樹脂、天然変性フェノール樹脂、天然樹脂変性マレイン酸樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、ポリ酢酸ビニル、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリアミド樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルブチラル、テルペン樹脂、クマロンインデン樹脂、石油系樹脂等が使用できる。架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0065】スチレン系共重合体のスチレンモノマーに対するコモノマーとしては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸フェニル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミドのような二重結合を有するモノカルボン酸もしくはその置換体; マレイン酸、マレイン酸ブチル、マレイン酸メチル、マレイン酸ジメチルのような二重結合を有するジカルボン酸及びその置換体; 塩化ビニル、酢酸ビニル、安息香酸ビニルのようなビニルエステル類; エチレン、プロピレン、ブチレンのようなエチレン系オレフィン類; ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトンのようなビニルケトン類; ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテルのようなビニルエーテル類; 等のビニル単量体が挙げられる。これらは、単独もしくは組み合わせで用いられる。架橋剤としては、2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物が用いられる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物; エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル; ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物; 3個以上のビニル基を有する化合物; が挙げられる。これらは単独もしくは混合して使用される。

【0066】定着時の定着部材からの離型性の向上、定着性の向上の点から次のようなワックス類をトナー粒子中に含有させることも好ましい。パラフィンワックス及びその誘導体、マイクロクリスタリンワックス及びその誘導体、フィッシュアトロブシワックス及びその誘導体、ポリオレフィンワックス及びその誘導体、カルナバワックス及びその誘導体である。誘導体には酸化物や、ビニル系モノマーとのブロック共重合体、グラフト変性

物が挙げられる。

【0067】その他、長鎖アルコール、長鎖脂肪酸、酸アミド、エステルワックス、ケトン、硬化ヒマシ油及びその誘導体、植物系ワックス、動物系ワックス、鉱物系ワックス、ペトロラクタム等も場合により使用しても良い。

【0068】黒色トナーを作製するには、結着樹脂、ワックス、着色剤としての顔料、染料、又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤の如き添加剤をヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合器により十分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練して樹脂を熔融せしめた中に顔料、染料又は磁性体を分散又は溶解せしめ、冷却固化後、粉碎、分級を行なって黒色トナーを得ることが出来る。分級工程においては生産効率上、多分割分級機を用いることが好ましい。

【0069】黒色トナー粒子の表面処理としては、粉砕法で得られたトナー粒子を、水中に分散させ加熱する湯浴法、熱気流中を通過させる熱処理法、機械的エネルギーを付与して処理する機械的衝撃法などが挙げられる。本発明においては、機械的衝撃法においてトナー粒子のガラス転移点 T_g 付近の温度($T_g \pm 10^\circ\text{C}$)でトナー粒子を処理する熱機械的衝撃法が、凝集防止、生産性の点から好ましい。さらに好ましくは、黒色トナーのガラス転移点 $T_g \pm 5^\circ\text{C}$ の範囲の温度で行うことが、トナー粒子表面の10nm以上の半径の細孔を減じ、トナー粒子上の無機微粉体を有効に働かせ、トナーの転写効率を向上させるのに特に有効である。

【0070】トナーは特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い熔融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合方法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合方法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合方法に代表される乳化重合方法を用いてトナー粒子を製造しても良い。

【0071】特に懸濁重合方法によるトナー粒子の生成が好ましい。さらに一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめるシード重合方法によるトナー粒子も本発明に好適に利用することができる。

【0072】更にスチレンー(メタ)アクリル酸共重合体、スチレンーマレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂の如き極性樹脂をトナー粒子に添加せしめることも好ましい。

【0073】更に本発明において荷電制御剤を有するトナー粒子を直接重合方法を用いて生成する場合には、重

合阻害性が無く水系媒体への可溶化物の無い荷電制御剤を使用することが好ましい。

【0074】トナー粒子の製造に直接重合方法を用いる場合においては、以下の如き方法によってトナー粒子を製造することが可能である。重合性単量体中に低軟化物質からなる離型剤、着色剤、荷電制御剤、重合開始剤その他の添加剤を加え、ホモジナイザー、超音波分散機の如き分散機によって均一に溶解又は分散せしめた重合性単量体組成物を、分散安定剤を含有する水相中に通常の攪拌機、ホモミキサー又はホモジナイザーにより分散せしめる。好ましくは重合性単量体組成物の液滴が所望のトナー粒子のサイズを有するように攪拌速度及び時間を調整し、造粒する。その後は分散安定剤の作用により、粒子状態が維持され、且つ粒子の沈降が防止される程度の攪拌を行えば良い。重合温度は 40°C 以上、一般的には $50 \sim 90^\circ\text{C}$ の温度に設定して重合を行う。

【0075】さらに、イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーの好ましい態様について説明する。

【0076】トナー粒子の一部又は全体が重合法により形成されたトナーを用いることにより発明の効果を高めることが出来る。特に、トナー粒子表面の部分を重合法により形成されたトナー粒子については、分散媒中にブレトナー(モノマー組成物)粒子として存在させ、必要な部分を重合反応により生成するため、表面性については、かなり平滑化されたものを得ることができる。

【0077】さらには、トナー粒子にコア/シェル構造をもたせ、シェル部分を重合により形成したトナー粒子を用いることで、本発明の画像形成方法に好ましく用いられるトナー粒子を製造することが出来る。コア/シェル構造は、トナーの優れた定着性を損なうことなく耐ブロッキング性を向上させることは言うまでもなく、コアを有しないようなバルクとしての重合トナーに比較して、シェル部分のみを重合するほうが、重合工程の後の後処理工程において、残存モノマーの除去が容易に行える。

【0078】コア部の主たる成分としては低軟化点物質が好ましく、ASTM D3418-8に準拠して測定された吸熱ピークの主体極大ピーク値が、 $40 \sim 90^\circ\text{C}$ を示す化合物が好ましい。極大ピークが 40°C 未満であると低軟化点物質の自己凝集力が弱くなり、結果として耐高温オフセット性が低下する。一方極大ピークが 90°C を超えると定着温度が高くなる。

【0079】低軟化点物質の極大ピーク値の温度の測定には、例えばパーキンエレマー社製DSC-7を用いる。装置検出部の温度補正はインジウムと亜鉛の融点を用い、熱量の補正についてはインジウム融解熱を用いる。サンプルはアルミニウム製パンを用い対照用に空パンをセットし、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定を行う。

【0080】低軟化点物質としては、パラフィンワック

ス、ポリオレフィンワックス、フィッシャートロピッシュワックス、アミドワックス、高級脂肪酸、エステルワックス及びこれらの誘導体又はこれらのグラフト／ブロック化合物等が挙げられる。

【0081】低軟化点物質はトナー粒子中へ結着樹脂100重量部当り5〜30重量部添加することが好ましい。5重量部未満の添加では先に述べた残存モノマーの除去に負担がかかり、また30重量部を超える場合は、重合法による製造においても造粒時にトナー粒子同士の合一が起きやすく、粒度分布の広いものが生成しやすい。

【0082】さらには、トナー表面を無機微粉体の如き外添剤により被覆することにより、トナー粒子表面の外添剤被覆率が、5〜99%さらに好ましくは、10〜99%であることが好ましい。トナー粒子表面の外添剤被覆率は、日立製作所製FE-SEM(S-800)を用いトナー粒子像(例えば、2万倍)を100個無作為にサンプリングし、その画像情報はインターフェースを介してニコレ社製画像解析装置(Luzex3)を導入し解析を行い算出する。

【0083】外添剤としては、トナー粒子と混合した時の耐久性の点から、トナー粒子の重量平均径の1/10以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子(例えば、2万倍)の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。外添剤としては、金属酸化物微粉体(酸化アルミニウム、酸化チタン、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化マグネシウム、酸化クロム、酸化錫、酸化亜鉛など)、窒化物微粉体(窒化ケイ素など)、炭化物微粉体(炭化ケイ素など)、金属塩微粉体(硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウムなど)、脂肪酸金属塩微粉体(ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウムなど)、カーボンブラック、シリカ微粉体が挙げられる。

【0084】これら外添剤は、トナー粒子100重量部に対し、0.01〜10重量部が用いられ、好ましくは、0.05〜5重量部が用いられる。これら外添剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。それぞれ、疎水化処理を行ったものが、より好ましい。

【0085】本発明では特に比較的容易に粒度分布がシャープで4〜8 μ m粒径の微粒子トナーが得られる常圧下での、または、加圧下での懸濁重合方法が特に好ましい。低軟化点物質を内包化せしめる具体的方法としては、水系媒体中での材料の極性を主要単量体より低軟化点物質の方を小さく設定し、更に少量の極性の大きな樹脂又は単量体を添加せしめることで低軟化点物質を外殻樹脂で被覆した所謂コア／シェル構造を有するトナーを得ることができる。トナーの粒度分布制御や粒径の制御は、難水溶性の無機塩や保護コロイド作用をする分散剤の種類や添加量を変える方法や機械的装置条件(例えばローター周速、パス回数、攪拌羽根形状の攪拌条件や容

器形状)又は、水溶液中での固形分濃度等を制御することにより所定のトナー粒子を得ることができる。

【0086】トナー粒子の断面を測定する具体的方法としては、常温硬化性のエポキシ樹脂中にトナー粒子を十分分散させた後、温度40℃の雰囲気中で2日間硬化させ、得られた硬化物を四三酸化ルテニウム、必要により四三酸化オスミウムを併用し染色を施した後、ダイヤモンド歯を備えたマイクロトームを用い薄片状のサンプルを切り出し透過電子顕微鏡(TEM)を用いトナーの断面形態を測定する。低軟化点物質と外殻を構成する樹脂との若干の結晶化度の違いを利用して材料間のコントラストを付けるため四三酸化ルテニウム染色法を用いる事が好ましい。

【0087】外殻樹脂としては、スチレンー(メタ)アクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、スチレンーブタジエン共重合体が挙げられる。重合法による直接トナーを得る方法においては、スチレン； α -(m-, p-)ーメチルスチレン、m(p-)ーエチルスチレンの如きスチレン系単量体；(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸ベヘニル、(メタ)アクリル酸2ーエチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチルの如き(メタ)アクリル酸エステル系単量体；ブタジエン、イソブレン、シクロヘキセン、(メタ)アクリロニトリル、アクリル酸アミドの如きエン系単量体が好ましく用いられる。これらは、単独または出版物ポリマーハンドブック第2版IIIP139〜192(John Wiley & Sons社製)に記載の理論ガラス転移温度(Tg)が、40〜75℃を示すように単量体を適宜混合して重合に用いられる。理論ガラス転移温度が40℃未満の場合には、トナーの保存安定性や現像剤の耐久安定性の面から問題が生じ、一方75℃を超える場合は定着点の上昇をもたらす。特にフルカラー画像形成用トナーの場合に於いては各色トナーの混色性が低下し、色再現性が低下する。更にOHP画像の透明性が著しく低下する。外殻樹脂の分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定される。具体的なGPCの測定方法としては、予めトナーをソックスレー抽出器を用いトルエン溶剤で20時間抽出を行った後、ロータリーエバポレーターでトルエンを留去せしめ、更に低軟化点物質は溶解するが外殻樹脂は溶解し得ない有機溶剤例えばクロロホルム等を加え十分洗浄を行った後、THF(テトラヒドロフラン)に可溶した溶液をポア径が0.3 μ mの耐溶剤性メンブランフィルターでろ過したサンプルをウォーターズ社製150℃を用い、カラム構成は昭和電工製A-801, 802, 803, 804, 805, 80

6, 807を連結し標準ポリスチレン樹脂の検量線を用い分子量分布を測定し得る。得られた樹脂成分の数平均分子量(Mn)は、5000~1000000であり、重量平均分子量(Mw)と数平均分子量(Mn)の比(Mw/Mn)は、2~100を示す外殻樹脂が本発明には好ましい。

【0088】コア/シェル構造を有するトナー粒子を製造する場合、外殻樹脂中に低軟化点物質を内包化せしめるため外殻樹脂の他に更に極性樹脂を添加せしめることが特に好ましい。極性樹脂としては、スチレンと(メタ)アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、飽和ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂が好ましく用いられる。該極性樹脂は、外殻樹脂又は単量体と反応しうる不飽和基を分子中に含まないものが特に好ましい。仮に不飽和基を有する極性樹脂を含む場合においては、外殻樹脂層を形成する単量体と架橋反応が起き、特に、フルカラー画像形成用トナーとしては、極めて高分子量になり四色トナーの混色には不利となり好ましくない。

【0089】トナー粒子の表面にさらに最外殻樹脂層を設けても良い。

【0090】該最外殻樹脂層のガラス転移温度は、耐ブロッキング性のさらなる向上のため外殻樹脂層のガラス転移温度以上に設計されること、さらに定着性を損なわない程度に架橋されていることが好ましい。該最外殻樹脂層には帯電性向上のため極性樹脂や荷電制御剤が含有されていることが好ましい。

【0091】該最外殻層を設ける方法としては、特に限定されるものではないが例えば以下のような方法が挙げられる。

【0092】(1)重合反応後半、または終了後、反応系中に必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を溶解、分散したモノマーを添加し重合粒子に吸着させ、重合開始剤を添加し重合を行う方法。

【0093】(2)必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を反応系中に添加し、重合粒子表面に凝集、必要に応じて熱等により固着させる方法。

【0094】(3)必要に応じて、極性樹脂、荷電制御剤、架橋剤等を含有したモノマーからなる乳化重合粒子またはソープフリー重合粒子を乾式で機械的にトナー粒子表面に固着させる方法。

【0095】黒色トナーには荷電制御剤をトナー粒子に配合(内添)、又はトナー粒子と混合(外添)して用いることが好ましい。荷電制御剤によって、現像システムに応じた最適の荷電量コントロールが可能となり、特に本発明では粒度分布と荷電量とのバランスを更に安定したものとすることが可能である。トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0096】例えば有機金属錯体、キレート化合物が有

効である。モノアゾ金属錯体、アセチルアセトン金属錯体、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属錯体が挙げられる。他には、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びその金属塩、無水物、エステル類、ビスフェノールの如きフェノール誘導体類が挙げられる。

【0097】正荷電性に制御するものとして下記物質がある。

【0098】ニグロシン及び脂肪酸金属塩による変性物;トリブチルベンジルアンモニウム-1-ヒドロキシ-4-ナフトスルホン酸塩、テトラブチルアンモニウムテトラフルオロボレート等の四級アンモニウム塩;これらの類似体であるホスホニウム塩の如きオニウム塩及びこれらのレーキ顔料;トリフェニルメタン染料及びこれらのレーキ顔料(レーキ化剤としては、燐タングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物等);高級脂肪酸の金属塩;ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ジシクロヘキシルスズオキシドの如きジオルガノスズオキシド;ジブチルスズボレート、ジオクチルスズボレート、ジシクロヘキシルスズボレートの如きジオルガノスズボレート類が挙げられる。これらを単独あるいは2種類以上組み合わせ用いることができる。

【0099】上述した荷電制御剤は微粒子状として用いることが好ましい。これらの荷電制御剤の個数平均粒径は4μm以下さらには3μm以下が特に好ましい。これらの荷電制御剤をトナー粒子に内添する場合は結着樹脂100重量部に対して0.1~20重量部、特に0.2~10重量部使用することが好ましい。

【0100】黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー/マゼンタ/シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが挙げられる。

【0101】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノン化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、97、109、110、111、120、127、128、129、147、168、174、176、180、181、191が好適に用いられる。

【0102】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロピロール化合物、アンスラキノン、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ペリレン化合物が挙げられる。具体的には、C. I. ピグメントレッド2、3、5、6、7、23、48;2、48;3、48;4、57;1、81;1、144、146、166、169、177、184、18

5、202、206、220、221、254が特に好ましい。

【0103】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノン化合物、塩基染料レーキ化合物等が挙げられる。具体的には、C、I、ピグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0104】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー粒子中への分散性の点から選択される。非磁性着色剤の添加量は、好ましくは樹脂100重量部に対し1~20重量部である。

【0105】磁性体としては、鉄、コバルト、ニッケル、銅、マグネシウム、マンガン、アルミニウム、珪素などの元素を含む金属酸化物がある。中でも四三酸化鉄、 γ -酸化鉄の如き酸化鉄を主成分とするものが好ましい。トナーの帯電性コントロールの点から珪素元素またはアルミニウム元素の如き金属元素を含有していてもよい。これら磁性粒子は、窒素吸着法によるBET比表面積が好ましく2~30 m^2/g 、特に3~28 m^2/g が好ましく、モース硬度が5~7の磁性体が好ましい。

【0106】磁性体の形状としては、8面体、6面体、球体、針状、鱗片状などが挙げられる。8面体、6面体、球体の如く異方性の少ないものが画像濃度を高める上で好ましい。磁性体の平均粒径としては0.05~1.0 μm が好ましく、さらに好ましくは0.1~0.6 μm 、さらには、0.1~0.4 μm が好ましい。

【0107】磁性体は結着樹脂100重量部に対し30~200重量部、好ましくは40~200重量部、さらには50~150重量部が好ましい。30重量部未満ではトナー搬送に磁力を用いる現像器においては、搬送性が低下し、現像剤担持体上の現像剤層にむらが生じ画像むらとなる傾向であり、さらに磁性トナーのトリボの上昇に起因する画像濃度の低下が生じ易い傾向にある。一方、200重量部を超えると定着性に問題が生ずる傾向にある。

【0108】トナー粒子と混合される無機微粉体としては公知のものが用いられる。帯電安定性、現像性、流動性、保存性向上のため、シリカ微粉体、アルミナ微粉体、チタニア微粉体あるいはその複酸化物の微粉体の中から選ばれることが好ましい。特に、シリカ微粉体が良い。シリカは珪素ハロゲン化合物やアルコキシドの蒸気相酸化により生成される乾式シリカ及びアルコキシド、水ガラス等から製造される湿式シリカが使用可能である。表面及びシリカ微粉体の内部にあるシラノール基が少なく、また Na_2O 、 SO_3^{2-} 等の製造残滓の少ない乾式シリカの方が好ましい。乾式シリカにおいては、製造工程において、塩化アルミニウム、塩化チタンの如き金属

ハロゲン化合物を珪素ハロゲン化合物と共に用いることによって、シリカと他の金属酸化物の複合微粉体を得ることも可能であり、それらを使用しても良い。

【0109】本発明に用いられる無機微粉体はBET法で測定した窒素吸着による比表面積が30 m^2/g 以上、特に50~400 m^2/g の範囲のものが良好な結果を与える。トナー粒子100重量部に対してシリカ微粉体0.1~8重量部、好ましくは0.5~5重量部、さらに好ましくは1.0乃至3.0質量部が特に良い。

【0110】本発明に用いられる無機微粉体は、一次粒径が30nm以下であることが好ましい。

【0111】本発明に用いられる無機微粉体は、必要に応じ、疎水化、帯電性制御等の目的でシリコンワニス、各種変性シリコンワニス、シリコンオイル、各種変性シリコンオイル、シランカップリング剤、官能基を有するシランカップリング剤、その他の有機珪素化合物、有機チタン化合物の如き処理剤で、処理されていることが好ましい。処理剤は二種以上併用しても良い。

【0112】トナーが高い帯電量を維持し、低消費量及び高転写率を達成するためには、無機微粉体は少なくともシリコンオイルで処理されることがさらに好ましい。

【0113】本発明においては、転写性および/またはクリーニング性向上のために、前記無機微粉体に加えて、さらに一次粒径が30nmを超える（好ましくは比表面積が50 m^2/g 未満）、より好ましくは、50nm以上（好ましくは比表面積が30 m^2/g 未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子が好ましく用いられる。

【0114】トナーに、実質的な悪影響を与えない範囲内で更に他の添加剤を使用しても良い。例えばテフロン粉末、ステアリン酸亜鉛粉末、ポリフッ化ビニリデン粉末の如き滑剤粉末；酸化セリウム粉末、炭化珪素粉末、チタン酸ストロンチウム粉末の如き研磨剤；酸化アルミニウム粉末の如き流動性付与剤；ケーキング防止剤；カーボンブラック粉末、酸化亜鉛粉末、酸化スズ粉末の如き導電性付与剤；トナー粒子と逆極性の有機微粒子及び無機微粒子が挙げられる。

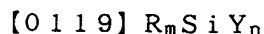
【0115】イエロートナー、マゼンタトナー、シアントナーに外添する無機微粉体としては、特定のカップリング剤を水存在下で加水分解しながら処理した平均粒径0.01~0.2 μm 、疎水化度20~98%で400nmにおける光透過率が40%以上である酸化チタンあるいはアルミナが好ましい。水中では均質な疎水化処理が行え、粒子同士の合一もなくトナーの帯電の安定化、流動性付与の点で、極めて有効である。

【0116】水存在下で無機微粒子を機械的に一次粒径となるよう分散しながらカップリング剤を加水分解しな

から表面処理することで、粒子同士の合一が生じにくく、また処理による粒子間の帯電反発作用が働き、無機微粒子はほぼ一次粒子の状態で表面処理される。

【0117】カップリング剤を水存在下で加水分解しながら表面を処理する際に、無機微粒子を一次粒子に分散させるための機械的な力を加えるため、クロロシラン類や、シラザン類のようにガス化するようなカップリング剤を使用する必要もなく、さらに、粒子同士が合一して使用できなかった高粘性のカップリング剤あるいはシリコンオイルの併用もできる。

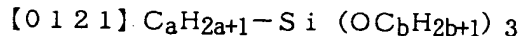
【0118】カップリング剤としては、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤が挙げられる。特に好ましく用いられるのはシランカップリング剤であり、下記一般式で示されるものが挙げられる。



【式中、Rはアルコキシ基を示し、mは1～3の整数を示し、Yはアルキル基、ビニル基、グリシドキシ基、メタクリル基の如き炭化水素基を示し、nは1～3の整数を示す。】

例えばビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-メタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、n-オクタデシルトリメトキシシランを挙げることができる。

【0120】より好ましくは、次式で示されるトリアルコキシアルキルシランカップリング剤が好ましい。



【式中、aは4～12の整数を示し、bは1～3の整数を示す。】

aが4より小さいと、処理は容易となるが疎水性が低下する。aが12より大きいと疎水性は十分になるが、粒子同士が合一しやすい。bは3より大きいと反応性が低下する。aは4～12、好ましくは4～8、bは1～3、好ましくは1～2が良い。

【0122】処理量は無機微粉体100重量部に対して1～50重量部、好ましくは3～40重量部が良い。疎水化度は20～98%、より好ましくは30～90%、より好ましくは40～80%が良い。

【0123】疎水化度は20%より小さいと、高温下での長期放置による帯電量が低下しやすく、疎水化度が98%を超えると、低温下でのトナーがチャージアップしやすい。

【0124】疎水化された無機微粉体の粒径は、トナー粒子の流動性向上の点から0.01～0.2μmが良い。粒径が0.2μmより大きいと、トナーの帯電の均

一性が低下し、結果としてトナー飛散やカブリが生じやすい。0.01μmより小さいと、トナー粒子表面に埋め込まれやすくなり、トナー劣化が生じやすく、耐久性が低下しやすい。

【0125】前記処理方法としては、水系媒体中で機械的に一次粒子径となるように分散しながら、カップリング剤を加水分解させて処理する方法が効果的である。

【0126】さらに、上述のようにして疎水処理された無機微粒子の400nmの光波長における光透過率が、40%以上であることが好ましい。

【0127】転写性および／またはクリーニング性向上のために一次粒径50nm以上（好ましくは比表面積が30m²/g未満）の無機又は有機の球状に近い微粒子をさらに添加することも好ましい形態の一つである。例えば球状シリカ粒子、球状ポリメチルシルセスキオキサン粒子、球状樹脂粒子が好ましく用いられる。

【0128】本発明に使用する黒色トナーは、液体潤滑剤を保有していることが好ましい。

【0129】少量の液体潤滑剤が静電潜像担持体及び中間転写体表面を被覆すること並びにトナー粒子に付与される良好な離型性により、静電潜像担持体表面上のトナーが中間転写材上に均一かつ有効に移行することができる。

【0130】液体潤滑剤は磁性体などの担体粒子に吸着、造粒、凝集、含浸、内包の手段で担持させトナー粒子中に含有させることが好ましい。これによりトナー粒子表面に液体潤滑剤を均一かつ適正量存在させることができ、トナー粒子の離型性、潤滑性を安定化することができる。

【0131】トナーに離型性、潤滑性を与える液体潤滑剤としては、動物油、植物油、石油系潤滑油、合成潤滑油等が用いられ、その安定性から合成潤滑油が好ましく用いられる。合成潤滑油としては、ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、各種変性シリコンの如きシリコン；ペンタエリスリトールエステル、トリメチロールプロパンエステルの如きポリオールエステル；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリα-オレフィンの如きポリオレフィン；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールの如きポリグリコール；テトラデシルシリケート、テトラオクチルシリケートの如きケイ酸エステル；ジ-2-エチルヘキシルセバケート、ジ-2-エチルヘキシルアジベートの如きジエステル；トリケレシルホスフェート、プロピルフェニルホスフェートの如きリン酸エステル；ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化エチレンの如きフッ化炭化水素化合物；ポリフェニルエーテル、アルキルナフテン、アルキル芳香族が挙げられる。中でも熱安定性、酸化安定性の面からシリコン又はフッ化炭化水素が好ましい。シリコンとしては、アミノ変性シリコン、エ

ボキシ変性シリコン、カルボキシ変性シリコン、カルビノール変性シリコン、メタクリル変性シリコン、メルカプト変性シリコン、フェノール変性シリコン、異種官能基変性シリコンの如き反応性シリコン；ポリエーテル変性シリコン、メチルスチリル変性シリコン、アルキル変性シリコン、脂肪酸変性シリコン、アルコキシ変性シリコン、フッ素変性シリコンの如き非反応性シリコン；ジメチルシリコン、メチルフェニルシリコン、メチルハイドロジェンシリコンの如きストレートシリコンが挙げられる。

【0132】磁性体粒子表面あるいは、担体粒子表面の液体潤滑剤が一部遊離してトナー粒子表面に存在することによりその効果を発揮するので、硬化型のシリコンはその性質上効果は薄れる。反応性シリコンや極性基を持つシリコンは液体潤滑剤担持媒体への吸着が強く、結着樹脂に対する相溶性が現われる。その程度によっては遊離量が少なくなり、効果が劣る場合がある。非反応性シリコンでも、側鎖の構造によっては結着樹脂に対する相溶性が現われ効果が劣る場合がある。従ってジメチルシリコン、フッ素変性シリコン、フッ化炭化水素が反応性及び極性が少なく吸着も強固でなく、結着樹脂への相溶性も無いので好ましく用いられる。液体潤滑剤は25℃における粘度が10～20万cStであることが好ましく、より好ましくは20～10万cSt、特には50～7万cStであることが良い。10cSt未満の場合では、低分子量成分が多くなるため現像性、保存性に問題が生じやすい。20万cStを超える場合では、トナー粒子中での移行や分散が不均一になりやすく現像性、転写性、耐汚染性等において問題が生じやすくなる。

【0133】液体潤滑剤の粘度測定は、ビスコテスターVT500（ハーケ社製）を用いて行なう。いくつかあるVT500用粘度センサーのひとつを任意に選び、そのセンサー用のセルに測定資料を入れて測定する。装置上に表示された粘度（pas）はcStに換算する。

【0134】液体潤滑剤を磁性体もしくは担体粒子に担持せしめて使用されるので、単にシリコンの如き液体潤滑剤をそのまま添加するよりも分散性に優れる。単に分散性を向上させるのが目的ではなく、担体粒子から液体潤滑剤を遊離させてその離型性、潤滑性を発揮させると同時に、適度な液体潤滑剤の吸着強度を持たせ、過度の遊離を防止する必要がある。

【0135】担体粒子の表面に液体潤滑剤を保持せしめ、トナー粒子表面あるいは、表面近傍に存在せしめることでトナー粒子表面の液体潤滑剤量を適度に調整することができる。

【0136】液体潤滑剤を磁性体表面に担持させる具体的方法としては、ホイール型混練機等が用いられる。ホイール型混練機等を用いた場合には、圧縮作用によって磁性体粒子間に介在している液体潤滑剤を磁性体粒子表

面に押しつけるとともに、粒子間隙を通して押し広げて粒子表面との密着性を増し、せん断作用によって液体潤滑剤を引き延ばしながら粒子群に対してはせん断力により位置を変えてばらばらに凝集を解きほぐし、更に、へらでなでるような作用により粒子表面に存在する液体潤滑剤を均一に広げると言う、作用が繰り返されることによって磁性体粒子間の凝集がときほぐされて粒子1個1個ばらばらの状態で個々の粒子表面に均一に担持されるので特に好ましい。ホイール型混練機としては、シンブソンミックスマラー、マルチマル、ストツツミル、アイリッヒミル、逆流混練機等が好ましく使用できる。

【0137】ヘンシェルミキサー、ボールミルのような混合機を用いて液体潤滑剤をそのまま、あるいは溶剤等で希釈して磁性体粒子と直接混合し担持させたり、磁性体粒子に直接スプレーして担持させたりする方法も知られているが、これらの方法は磁性体粒子の場合には、少量の液体潤滑剤を担体に均一に担持させることが難しかったり、局部的にせん断力、熱等が加わり液体潤滑剤が強固に吸着したり、シリコンの場合などは焼きつきを起こしたりする為、液体潤滑剤の担体からの遊離が効果的に行われないことがある。

【0138】磁性体に対する液体潤滑剤の担持量については、その効果の点から結着樹脂に対する液体潤滑剤の相対量が重要である。その最適範囲は、液体潤滑剤量としては結着樹脂100重量部に対し0.1～7重量部となるように磁性体に担持させ添加することが好ましく、さらに好ましくは0.2～5重量部であり、特には0.3～2重量部が良い。

【0139】液体潤滑剤を含有する潤滑担持粒子としては、前記磁性体の他には、有機化合物もしくは無機化合物の微粒子を液体潤滑剤により造粒、あるいは凝集させたものが潤滑担持粒子として使用される。

【0140】有機化合物としては、スチレン樹脂、アクリル樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエチレン樹脂、フッ素樹脂等の如き樹脂粒子が挙げられる。無機微粒子を構成する無機化合物としては、 SiO_2 、 GeO_2 、 TiO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 B_2O_3 、 P_2O_5 の如き酸化物；ケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩、ホウケイ酸塩、アルミノケイ酸塩、アルミノホウ酸塩、アルミノホウケイ酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、テルル酸塩の如き金属酸化物塩、及びこれらの複合化合物、炭化珪素、窒化珪素、アモルファスカーボンが挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用できる。

【0141】これらのなかでも適度な電気抵抗値を有する点から無機化合物が特に金属酸化物が良い。特に、 Si 、 Al 、 Ti の酸化物、複酸化物が好ましい。特に黒色トナー以外のカラートナーに用いる場合は実質的に白色の無機化合物が好ましく用いられる。

【0142】微粒子表面をカップリング剤により予め疎

水化したものを用いてもよい。しかしながら、液体潤滑剤のなかにはトナー粒子表面を覆うと帯電過剰となりやすいものもある。疎水化していないものを担体として用いると電荷の適切なリークを行うことができ、良好な現像性を維持することが可能である。従って、疎水化処理を行っていない担体を用いることも好ましい形態のひとつである。

【0143】担体微粒子の粒径としては、好ましくは0.001~20 μ m、特に0.005~10 μ mが良い。BET法で測定した窒素吸着による比表面積としては、5~500m²/g、より好ましくは10~400m²/g、さらに好ましくは20~350m²/gが良い。5m²/g未満では液体潤滑剤を好適な粒径の潤滑粒子として保持しにくい。

【0144】潤滑担体粒子における液体潤滑剤の量は、20~90重量%、好ましくは27~87重量%、特に好ましくは40~80重量%が良い。液体潤滑剤の量が20重量%未満ではトナー粒子に対する良好な潤滑性及び離型性の付与効果が少ない。90重量%を超える場合には均一に液体潤滑剤を含有する潤滑担体粒子が得られにくい。

【0145】液体潤滑剤を保持しつつ遊離を行えるように潤滑担持粒子の粒径が0.5 μ m以上であることが好ましく、さらには1 μ m以上が良い。その体積基準分布による主成分がトナー粒子の粒径より大きいことも好ましい。これらの潤滑担持粒子は、液体潤滑剤を多量に含有しもので、トナーの製造中にその一部は崩れトナー粒子に均一に分散すると共に、液体潤滑剤を遊離しトナー粒子に潤滑性、離型性を与えることができる。その一方で、潤滑粒子は液体潤滑剤の保持能力を維持した状態でトナー粒子中に存在できる。

【0146】そのため、液体潤滑剤を過度にトナー粒子表面に移行させることもなくトナーの流動性及び現像性の劣化が防止できる。一方、トナー粒子表面から液体潤滑剤が一部離脱しても潤滑粒子から補充することが可能であるので、トナー粒子の離型性、潤滑性を長期間維持可能である。これらの潤滑担体粒子は、混合機中で液体潤滑剤あるいは任意の溶媒で希釈した溶液の液滴を担体微粒子に吸着させる方法で造粒することができ、溶媒は造粒後揮発させさらに必要に応じ粉碎しても良い。あるいは混練機を用いて担体粒子に液体潤滑剤あるいはその希釈物を加え混練し、必要に応じて粉碎し造粒することができ、溶媒はその後揮発させる方法が用いられる。以上のような、潤滑担体粒子は結着樹脂100重量部に対し、0.01~50重量部含有することが好ましく、より好ましくは0.05~50重量部、特に0.1~20重量部が良い。0.01重量部未満では添加効果が少なく、50重量部を超える場合には帯電安定性に問題が生じやすい。

【0147】潤滑担体粒子は多孔質粉体に液体潤滑剤を

含浸、内包させたものを用いることができる。

【0148】多孔質粉体としては、ゼオライト、モレキュラーシーブ、ペントナイトの如き粘土鉱物、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化亜鉛、樹脂ジェルがある。多孔質粉体でも樹脂ジェルの如きトナー製造時の混練工程でその粒子が崩壊するものは、その粒径は限定されない。一方、崩壊困難な多孔質粉体の粒径としては、一次粒径として15 μ m以下が好ましい。15 μ mを超える場合にはトナー粒子中への分散が不均一になりやすい。また、液体潤滑剤を含浸する前の多孔質粉体のBET法で測定した窒素吸着により比表面積は10~50m²/gであるものが好ましい。10m²/g未満では多量の液体潤滑剤を保持することが難しく、50m²/gを超えると細孔径が細かく細孔内に液体潤滑剤が十分に含浸しにくい。多孔質粉体に含浸させる方法としては、多孔質粉体を減圧処理しこれを液体潤滑剤に浸す方法で製造できる。液体潤滑剤を含浸させた多孔質粉体は結着樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部の範囲で混合するのが好ましい。0.1重量部未満では添加効果が少なく、20重量部を超えるとトナーの帯電安定性に問題が生じやすい。これらの他にも、液体潤滑剤を内包するカプセル型潤滑粒子や内部に液体潤滑剤を分散、内包、膨張、含浸させた樹脂粒子も使用できる。

【0149】本発明に使用する静電潜像担持体は、静電潜像担持体表面の水に対する接触角を85度以上（好ましくは90度以上）とすることが良い。水に対する接触角が85度以上であるとトナー像の転写率が向上し、トナーのフィルミングも生じにくい。

【0150】静電潜像担持体表面が高分子結着剤を主体として構成される場合に本発明の画像形成方法が特に有効である。例えば、セレン、アモルファスシリコンの如き無機感光層上に樹脂を主体とした、保護膜を設ける場合；機能分離型有機感光層の電荷輸送層として、電荷輸送材と樹脂からなる表面層をもつ場合；さらにその上に上記のような保護層を設ける場合である。このような表面層に離型性を付与する手段としては、次のものが挙げられる。(1)層を構成する樹脂自体に表面エネルギーの低いものを用いる。(2)撥水性、親油性を付与する添加剤を加える。(3)高い離型性を有する材料を粉体状にして分散する。手段(1)の例としては、樹脂の構造中にフッ素含有基、シリコン含有基を導入することにより達成し得る。手段(2)としては、界面活性剤等を添加剤とすればよい。手段(3)としては、ポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ化カーボンの如き含フッ素化合物の粉体が挙げられる。この中でも特にポリ四フッ化エチレンが好適である。本発明においては、手段(3)の含フッ素樹脂などの離型性粉体の最表面層への分散が特に好適である。

【0151】これらの粉体を表面に含有させるためには、バインダー樹脂中に該粉体を分散させた層を静電潜

像担持体の最表面に設けるか、あるいは、樹脂を主体として構成されている有機感光層であれば、新たに表面層を設けなくても、最上層に該粉体を分散させれば良い。

【0152】該粉体の表面層への添加量は、表面層総重量に対して、1～60重量%、さらに好ましくは2～50重量%が良い。1重量%より少ないと改善効果が少なく、60重量%を超えると膜の強度が低下したり、静電潜像担持体への入射光量が低下したりするため、好ましくない。

【0153】本発明は、帯電手段が帯電部材を静電潜像担持体に当接させる直接帯電法の場合に特に効果的である。帯電手段が静電潜像担持体に接することのないコロナ放電に比べて、静電潜像担持体表面に対する負荷が大きいので静電潜像担持体の寿命という点で改善効果が顕著である。

【0154】本発明に用いられる静電潜像担持体の好ましい態様の例を以下に説明する。

【0155】導電性基体を形成する材料としては、アルミニウム、ステンレスの如き金属；アルミニウム合金、酸化インジウム-酸化錫合金の如き合金の被膜層を有するプラスチック；導電性粒子を含浸させた紙、プラスチック；導電性ポリマーを有するプラスチックが挙げられる。基体としては円筒状シリンダー及びフィルムが用いられる。

【0156】これら導電性基体上には、感光層の接着性向上、塗工性改良、基体の保護、基体上の欠陥の被覆、基体からの電荷注入性改良、感光層の電氣的破壊に対する保護を目的として下引き層を設けても良い。下引き層は、ポリビニルアルコール、ポリ-N-ビニルイミダゾール、ポリエチレンオキsid、エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、エチレン-アクリル酸コポリマー、ポリビニルブチラール、フェノール樹脂、カゼイン、ポリアミド、共重合ナイロン、ニカワ、ゼラチン、ポリウレタン、酸化アルミニウムの如き材料によって形成される。その膜厚は通常0.1～10 μ m、好ましくは0.1～3 μ mである。

【0157】電荷発生層は、アゾ系顔料、フタロシアニン系顔料、インジゴ系顔料、ペリレン系顔料、多環キノロン系顔料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩類、チオピリリウム塩類、トリフェニルメタン系色素の如き有機材料；セレン、非晶質シリコンの如き無機物質からなる電荷発生物質を適当な結着剤に分散し塗工あるいは蒸着により形成される。結着剤としては、広範囲な結着性樹脂から選択できる。例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フェノール樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、酢酸ビニル樹脂が挙げられる。電荷発生層中に含有される結着剤の量は80重量%以下、好ましくは0～40重量%が良い。電荷発生層の膜厚は5 μ m以下、特には0.05～2 μ m

が好ましい。

【0158】電荷輸送層は、電界の存在下で電荷発生層から電荷キャリアを受け取り、これを輸送する機能を有している。電荷輸送層は電荷輸送物質を必要に応じて結着樹脂と共に溶剤中に溶解し、塗工することによって形成される。その膜厚は一般的には5～40 μ mである。電荷輸送物質としては、主鎖または側鎖にビフェニレン、アントラセン、ピレン、フェナントレンの如き構造を有する多環芳香族化合物；インドール、カルバゾール、オキサジアゾール、ピラゾリンの如き含窒素環式化合物；ヒドラゾン化合物；スチリル化合物；セレン、セレン-テルル、非晶質シリコン、硫化カドニウムの如き無機化合物が挙げられる。

【0159】これら電荷輸送物質を分散させる結着樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン樹脂、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂の如き樹脂；ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリビニルアントラセンの如き有機光導電性ポリマーが挙げられる。

【0160】表面層として、保護層を設けてもよい。保護層の樹脂としては、ポリエステル、ポリカーボネート、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、あるいはこれらの樹脂を硬化剤で硬化させたものが挙げられる。これらは、単独あるいは2種以上組み合わせられて用いられる。

【0161】保護層の樹脂中に導電性微粒子を分散してもよい。導電性微粒子の例としては、金属又は金属酸化物の微粒子が挙げられる。好ましくは、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化インジウム、酸化ビスマス、酸化スズ被膜酸化チタン、スズ被膜酸化インジウム、アンチモン被膜酸化スズ、酸化ジルコニウムの如き材料の微粒子がある。これらは単独で用いても2種以上を混合して用いても良い。一般的に保護層に導電性微粒子を分散させる場合、導電性微粒子による入射光の散乱を防ぐために入射光の波長よりも導電性微粒子の粒径の方が小さいことが好ましい。保護層に分散される導電性微粒子の粒径としては0.5 μ m以下であることが好ましい。保護層中での含有量は、保護層総重量に対して2～90重量%が好ましく、5～80重量%がより好ましい。保護層の膜厚は、0.1～10 μ mが好ましく、1～7 μ mがより好ましい。

【0162】表面層の塗工は、樹脂分散液をスプレーコーティング、ビームコーティングあるいは浸透コーティングすることによって行うことができる。

【0163】本発明において一成分現像方法を用いる場合には、高画質を得るためにトナー担持体上にトナー担持体-静電潜像担持体の最近接距離（S-D間）よりも小さい層厚で、磁性トナーを塗布し、交番電界を印加して現像を行う現像工程で現像されることが好ましい。

【0164】本発明に使用されるトナー担持体の表面粗

さは、JIS中心線平均粗さ(Ra)で0.2~3.5 μm の範囲にあることが好ましい。

【0165】Raが0.2 μm 未満ではトナー担持体上の帯電量が高くなりやすく、現像性が低下しやすい。Raが3.5 μm を超えると、トナー担持体上のトナーコート層にむらが生じやすい。さらに好ましくは、0.5~3.0 μm の範囲にあることが好ましい。

【0166】さらに本発明の磁性トナーは高い帯電能力を有するために現像に際しては、トナーの総帯電量をコントロールすることが好ましい。トナー担持体の表面は導電性微粒子及び/又は滑剤を分散した樹脂層で被覆されていることが好ましい。

【0167】トナー担持体表面を被覆する樹脂層に含有される導電性微粒子としては、カーボンブラック、グラファイト、導電性酸化亜鉛の如き導電性金属酸化物及び金属複酸化物が挙げられる。これらは単独もしくは2つ以上好ましく用いられる。該導電性微粒子が分散される樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、シリコン系樹脂、フッ素系樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂の如き樹脂が用いられる。特に熱硬化性もしくは、光硬化性の樹脂が好ましい。

【0168】トナーは、トナー担持体上のトナーを規制する部材がトナーを介してトナー担持体に当接されている弾性部材によって規制されることが、磁性トナーを均一帯電させる点から特に好ましい。本発明においてはオゾンが発生しないように帯電部材及び転写部材が静電潜像担持体に当接されていることが環境保全上より好ましい。

【0169】次に、図1を参照しながら本発明の画像形成方法をより具体的に説明する。

【0170】図1に示す装置システムにおいて、現像器4-1、4-2、4-3、4-4に、それぞれシアントナーを有する現像剤、マゼンタトナーを有する現像剤、イエロートナーを有する現像剤及びブラックトナーを有する現像剤が導入され、磁気ブラシ現像方式又は非磁性一成分現像方式又は磁性ジャンピング現像方式によって、静電潜像担持体としての感光体1に形成された静電潜像を現像し、各色トナー像が感光体1に順次形成される。感光体1はアモルファスセレン、硫化カドミウム、酸化亜鉛、有機光導電体、アモルファスシリコンの様な光導電絶縁物質層を持つ感光ドラムもしくは感光ベルトである。感光体1は図示しない駆動装置によって矢印方向に回転される。感光体1としては、アモルファスシリコン感光層又は有機系感光層を有する感光体が好ましく用いられる。

【0171】有機感光層としては感光層が電荷発生物質及び電荷輸送性能を有する物質を同一層に含有する単一層型でもよく、又は、電荷輸送層と電荷発生層を成分と

する機能分離型感光層であってもよい。導電性基体上に電荷発生層、次いで電荷輸送層の順で積層されている構造の積層型感光層は好ましい例のひとつである。

【0172】有機感光層の結着樹脂はポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル系樹脂が特にクリーニング性がよく、クリーニング不良、感光体へのトナー融着、フィルミングが起りにくい。

【0173】本発明において、帯電工程ではコロナ帯電器を用いる感光体1とは非接触の方式と、帯電ローラー、帯電ブラシ又は帯電ベルトを用いる接触型の方式があり、いずれの方式も用いられる。効率的な均一帯電、シンプル化、低オゾン発生化の為に、図1に示すごとく接触帯電方式が好ましく用いられる。

【0174】帯電ローラー2は、中心の芯金2bと外周を形成した導電性弾性層2aとを基本構成とするものである。帯電ローラー2は感光体1の表面に押圧力をもって圧接され、感光体1の回転と連係して回転する。

【0175】帯電ローラー2を用いたときの好ましいプロセス条件としては、帯電ローラー2の当接圧が5~500 g/cmであり、直流電圧に交流電圧を重ねたものを用いたときには、交流電圧が0.5~5 kVppであり、交流周波数が50~5 kHzであり、直流電圧が±0.2~±5 kVである。

【0176】この他の帯電手段としては、帯電ブレードを用いる方法や、導電性ブラシを用いる方法がある。これらの接触帯電手段は、高電圧が不要になったり、オゾンの発生が低減するといった効果がある。

【0177】接触帯電手段としての帯電ローラー及び帯電ブレードの材質としては、導電性ゴムが好ましく、その表面に離型性被膜を設けてもよい。離型性被膜としては、ナイロン系樹脂、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニリデン(PVDC)、フッ素アクリル樹脂などが適用可能である。

【0178】感光体1上のトナー像は電圧(例えば±0.1~±5 kV)が印加されている中間転写体5に転写される。中間転写体は、図8に示す如く、転写ベルト13及びバイアス手段13aを有するベルト状中間転写体でも良い。中間転写体5はパイプ状の導電性芯金5bとその外周面を形成した中抵抗の弾性層5aからなる。芯金5bはプラスチックの表面に導電層(例えば導電性メッキ)を設けたものでもよい。

【0179】中抵抗の弾性層5aはシリコンゴム、テフロンゴム、クロロブレンゴム、ウレタンゴム、エチレンプロピレンジエン3元共重合体(EPDM)などの弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素のごとき導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値(体積抵抗率)を $10^5 \sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ の中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0180】中間転写体5は感光体1に対して平行に軸受けさせて感光体1の下面部に接触させて配設してあ

り、感光体1と同じ周速度で矢印の反時計方向に回転する。

【0181】感光体1の表面上の第1色のトナー像が感光体1と中間転写体5が接する転写ニップ部を通過する過程で中間転写体5に対する印加転写バイアスで転写ニップ部に形成された電界によって中間転写体5上に転写されていく。

【0182】中間転写体5に対して平行に軸受けさせて中間転写体5の下面部に接触させて転写手段が配設されている。転写手段は例えば転写ローラー7であり、中間転写体5と同じ周速度で矢印の時計方向に回転する。転写ローラー7は直接中間転写体5と接触するように配置されていてもよく、図7に示す如く転写ベルト12が中間転写体5と転写ローラー7との間に接触するように配置されても良い。

【0183】転写ローラー7は中心の芯金7bとその外周を形成した導電性弾性層7aとを基本構成とするものである。

【0184】本発明に用いられる中間転写体及び転写手段としては、一般的な材料を用いることが可能である。本発明においては中間転写体の体積固有抵抗値よりも転写部材の体積固有抵抗値をより小さく設定することで転写手段への印加電圧が軽減でき、転写材上に良好なトナー像を形成できると共に転写材の中間転写体への巻き付きを防止することができる。特に中間転写体の弾性層の体積固有抵抗値が転写手段の弾性層の体積固有抵抗値より10倍以上であることが好ましい。

【0185】中間転写体及び転写手段の硬度は、JIS K-6301に準拠し測定される。本発明に用いられる中間転写体は、10~40度の範囲に属する弾性層から構成されることが好ましく、一方、転写手段の弾性層の硬度は、中間転写体の弾性層の硬度より硬く41~80度の値を有するものが中間転写体への転写材の巻き付きを防止する上で好ましい。中間転写体よりも転写手段の硬度が大きいと、中間転写体側に凹部が形成され中間転写体への転写材の巻き付きが防止される。

【0186】転写ローラー7は中間転写体5と等速度あるいは周速度に差を付けて回転させる。転写材6は中間転写体5と転写ローラー7との間に搬送されると同時に、転写ローラー7にトナーが有する摩擦電荷と逆極性のバイアスを転写バイアス手段から印加することによって中間転写体5上のトナー像が転写材6の表面側に転写される。

【0187】転写ローラー7の材質としては、帯電ローラーと同様のものも用いることができる。好ましい転写プロセス条件としては、転写ローラー7の当接圧が2.94~490N/m (3~500g/cm)であり、より好ましくは19.6N/m~294N/mであり、直流電圧は±0.2~±10kVである。

【0188】当接圧力としての線圧が2.94N/m乃

至490N/mであると、転写材の搬送ずれや転写不良の発生が起こりにくい。

【0189】転写ローラー7の導電性弾性層7aはポリウレタンゴム、EPDMの如き弾性材料に、カーボンブラック、酸化亜鉛、酸化スズ、炭化硅素のごとき導電性付与剤を配合分散して電気抵抗値(体積抵抗率)を10⁶~10¹⁰Ωcmの中抵抗に調整した、ソリッドあるいは発泡肉質の層である。

【0190】次いで転写材6は、ハロゲンヒータの如き発熱体を内蔵させた加熱ローラーとこれと押圧力をもって圧接された弾性体の加圧ローラーとを基本構成とする定着器11へ搬送され、加熱ローラーと加圧ローラー間を通過することによって転写材に加熱加圧定着される。フィルムを介してヒータにより定着する方法を用いてもよい。

【0191】

【実施例】以下、本発明を製造例及び実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0192】本発明に用いた電子写真装置を詳しく説明する。

【0193】図1に実施例1に用いられる電子写真装置の断面図を示す。感光体1は、基材1a上に有機光半導体を有する感光層1bを有し、矢印方向に回転し、接触回転する帯電ローラー2(導電性弾性層2a、芯金2b)により感光体1上に約-600Vの表面電位に帯電させる。露光は、ポリゴンミラーにより感光体1上にデジタル画像情報に応じてオン・オフさせることで露光部電位が-100V、暗部電位が-600Vの静電潜像が形成される。複数の現像器4-1、4-2、4-3、4-4を用い、マゼンタトナー、シアントトナー、イエロートナーまたはブラックトナーを感光体1上に反転現像方法を用いてトナー像を形成する。該トナー像は、一色毎に中間転写体5(弾性層5a、支持体としての芯金5b)上に転写され中間転写体5上に4色の色重ね顕色像が形成される。感光体1上の転写残トナーはクリーナー部材8により、残トナー容器9中に回収される。

【0194】転写効率が高いトナーを使用する場合は、簡単なバイアスローラー又はクリーナー部材のない系であっても良い。

【0195】中間転写体5は、パイプ状の芯金5b上にカーボンブラックの導電付与部材をニトリルブタジエンラバー(NBR)中に十分分散させた弾性層5aをコーティングしてある。該コート層の硬度は、JIS K-6301に準拠し30度で且つ体積固有抵抗値は、10⁹Ω・cmである。感光体1から中間転写体5への転写に必要な転写電流は約5μAであり、これは電源より+2000Vを芯金5b上に付与することで得られる。中間転写体5から転写材6へトナー像を転写後に中間転写体表面をクリーナー部材10でクリーニングしてもよ

い。

【0196】転写ローラー7は、20mmの芯金7b上にカーボンブラックの導電性付与部材をEPDMの発泡体中に十分分散させたものをコーティングすることにより生成したものである。弾性層7aの体積固有抵抗値が、 $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ で、JISK-6301基準の硬度が35度の値を示すものを用いた。転写ローラーには電圧を印加して15 μA の転写電流を流した。中間転写体5から転写材6にトナーを一括転写させる際の転写ローラー7上の汚染トナーは、クリーニング部材としてファ

ブラシクリーナーかクリーニング部材レス系が一般的に用いられる。本発明においては、トナーの形状係数を $110 < SF-1 \leq 180$ （好ましくは $120 \leq SF-1 \leq 160$ ）、 $110 < SF-2 \leq 140$ （好ましくは $115 \leq SF-2 \leq 140$ ）とすることで高転写効率のためクリーニング部材レス系を採用することができた。

【0197】本発明においては現像器4-1、4-2、4-3、4-4は二成分磁気ブラシ現像用現像器、または非磁性一成分現像用現像器でもよい。磁性トナーを用いた磁性一成分ジャンピング現像方式を用いるときは、

黒現像器4-4には図2に示すような現像器構成を用いても良い。

【0198】図2において、感光ドラム100上の静電潜像は攪拌装置141を有する現像器140によって一*

- ・磁性体（磁性酸化鉄粉、平均粒径0.22 μm ） 100重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体（低分子量側ピーク：約5000，ガラス転移点 T_g ：58 $^{\circ}\text{C}$ ） 100重量部
- ・負荷電性制御剤（モノアゾ染料の鉄錯体） 2重量部
- ・離型剤（低分子量ポリオレフィン） 2重量部

【0200】上記材料をブレンダーにて混合し、130 $^{\circ}\text{C}$ に加熱した二軸エクストルーダーで溶融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。該磁性トナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度60 $^{\circ}\text{C}$ ）により表面処理し、得られた磁性トナー粒子100重量部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積120 m^2/g ）1.8重量部と球状シリカ（BET比表面積20 m^2/g 、一次粒径0.1 μm ）0.5重量部とを添加し、混合機にて混合し磁性トナーAを得た。

【0201】得られた磁性トナーAの重量平均粒径は6.5 μm であり、個数平均粒径は5.3 μm であり、※

- ・磁性体（平均粒径0.22 μm ） 90重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体（低分子量側ピーク：約10000，ガラス転移点 T_g ：62 $^{\circ}\text{C}$ ） 100重量部
- ・負荷電性制御剤（モノアゾ染料の鉄錯体） 2重量部

*成分磁性トナーで現像される。現像器140は図2に示すように感光ドラム100に近接してアルミニウム、ステンレスの如き非磁性金属で作られた円筒状のトナー担持体102（以下現像スリーブと称す）が配設され、感光ドラム100と現像スリーブ102との間隙は図示されないスリーブ/ドラム間隙保持部材等により約300 μm に維持されている。現像スリーブ内にはマグネットローラー104が現像スリーブ102と同心的に固定、配設されている。但し、現像スリーブ102は回転可能である。マグネットローラー104には図示の如く複数の磁極が具備されており、 S_1 は現像、 N_1 は磁性トナーのコート量規制、 S_2 は磁性トナーの取り込み/搬送、 N_2 は磁性トナーの吹き出し防止の機能を有している。現像スリーブ102に付着して搬送される磁性トナー量を規制する部材として、弾性ブレード103が配設され弾性ブレード103の現像スリーブ102に対する当接圧により現像領域に搬送されるトナー量が現像スリーブ-感光ドラム間（S-D間）よりも小さい層厚に制御される。現像領域では、感光ドラム100と現像スリーブ102との間に直流及び交流現像バイアスが印加され、現像スリーブ上トナーは静電潜像に応じて感光ドラム100上に飛翔し可視像となる。

【0199】トナー製造例1

※SF-1は141であり、SF-2は125であり、BET比表面積は5.3 m^2/cm^3 であった。磁性トナー粒子のBET比表面積は1.7 m^2/cm^3 であった。得られた磁性トナーAの物性を表1に示す。磁性トナーの粒径はコールターカウンターマルチサイザー（コールター社製）を用いて測定した。

【0202】トナー製造例2

トナー製造例1において得られた磁性トナー粒子100重量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ（BET比表面積160 m^2/g ）1.3重量部を添加し、混合機にて混合し磁性トナーBを得た。得られた磁性トナーBの物性を表1に示す。

【0203】トナー製造例3

・離型剤（低分子量ポリオレフィン）

【0204】上記材料を用いること、磁性トナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を64℃とすること、及び無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径8nmの乾式シリカ（BET比表面積100m²/g）を1.8重量部用いること以外はトナー製造例1と同様にして、重量平均粒径7.0μmの磁性トナーCを得た。得られた磁性トナーCの物性を表1に示す。

【0205】トナー製造例4

無機微粉体としてシリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ（BET比表面積120m²/g）1.8重量部と球状シリカ（BET比表面積5m²/g、一次粒径1μm）0.5重量部を使用する以外はトナー製造例1と同様にして、磁性トナーDを得た。得られた磁性トナーD*

- ・磁性体（平均粒径0.24μm）
- ・ポリエステル樹脂

（低分子量側ピーク：約7000，ガラス転移点T_g：63℃）

- ・負荷電性制御剤（モノアゾ染料のクロム錯体）
- ・離型剤（低分子量ポリオレフィン）

【0209】上記材料を用いること、及びトナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を64℃とすること以外はトナー製造例1と同様にして、重量平均粒径6.7μm※

- ・磁性体（平均粒径0.22μm）
- ・スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

（低分子量側ピーク：約18000，ガラス転移点T_g：71℃）

- ・負荷電性制御剤（モノアゾ染料の鉄錯体）
- ・離型剤（低分子量ポリオレフィン）

【0211】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。得られた磁性トナー粒子100重量部に対し、ヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径約16nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積100m²/g）0.4重量部を添加し、混合機にて混合し磁性トナーIを得た。得られた磁性トナーIの重量平均粒径は12μmであった。得られた磁性トナーIの物性を表1に示す。

【0212】トナー製造例10（比較製造例）

- ・スチレン単量体
- ・n-ブチルアクリレート単量体
- ・ジビニルベンゼン単量体
- ・シアン着色剤（C. I. ピグメントブルー15：3）
- ・飽和ポリエステル樹脂

（テレフタル酸-プロピレンオキシド変性ビスフェノールA，
酸価15mg KOH/g）

2重量部

*の物性を表1に示す。

【0206】トナー製造例5，6

無機微粉体としてシリコンオイルで疎水化された一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100m²/g）、一次粒径約20nmのアルミナ微粒子（BET比表面積90m²/g）をそれぞれ1.5重量部用いる以外はトナー製造例1と同様にして、磁性トナーE及びFを得た。得られた磁性トナーE及びFの物性を表1に示す。

【0207】トナー製造例7（比較製造例）

トナー製造例1において熱機械的衝撃による表面処理を行わなかった以外は同様にして磁性トナーGを得た。得られた磁性トナーGの物性を表1に示す。

【0208】トナー製造例8

110重量部

100重量部

2重量部

2重量部

※の磁性トナーHを得た。得られた磁性トナーHの物性を表1に示す。

【0210】トナー製造例9（比較製造例）

60重量部

100重量部

2重量部

2重量部

★無機微粉体をトナー粒子に外添しない以外はトナー製造例1と同様にして、磁性トナーJを得た。得られた磁性トナーJの物性を表1に示す。

【0213】トナー製造例11～14（非磁性トナーの製造例）

高速攪拌装置TK-ホモキサーを備えた2リットル用四つ口フラスコ中に、イオン交換水710重量部と0.1モル/リットル-Na₃PO₄水溶液450重量部を添加し回転数を12000rpmに調整し、65℃に加熱せしめた。ここに1.0モル/リットル-CaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し、微小な難水溶性分散剤Ca₃(PO₄)₂を含む水系分散媒体を調製した。

【0214】

165重量部

35重量部

0.5重量部

14重量部

10重量部

- ・負荷電性制御剤（ジアルキルサチリル酸金属化合物）
- ・離型剤（エステルワックス）

【0215】上記材料をアトライターを用い3時間分散させた後、重合開始剤である2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）10重量部を添加した重合性単量体組成物を水系分散媒体中に投入し回転数12000rpmを維持しつつ15分間造粒した。その後高速攪拌器からプロペラ攪拌羽根に攪拌器を変え内温を80℃に昇温させ50rpmで重合を10時間継続させた。重合終了後スラリーを冷却し、希塩酸を添加し分散剤を除去せしめた。

【0216】更に洗浄し乾燥を行い、重量平均径は6.2μmであり、SF-1が107であり、SF-2が115の非磁性の負荷電性シアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子100重量部に、シリコンオイルで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子*

- ・ポリエステル樹脂
(低分子量側ピーク: 6000, ガラス転移点Tg: 55℃)
- ・着色剤（C. I. ピグメントブルー15:3）
- ・負荷電性制御剤（ジアルキルサチリル酸金属化合物）

【0219】上記組成物をエクストルーダーを用い十分溶融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗砕物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダ効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級し、重量平均径が7.9μmであり、SF-1が170であり、SF-2が157の粉碎法の非磁性の負荷電性シアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子100重量部に、イソブチルトリメトキシシランで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100m²/g）を2重量部外添し流動性に優れたシアントナーOを得た。

【0220】その他のイエロートナー、マゼンタトナー、黒色トナーは、着色剤をC. I. ピグメントイエロー17, C. I. ピグメントレッド202, グラフトカーボンブラックに変え同様の方法で粉碎法のイエロートナーP, マゼンタトナーQ及び黒色トナーRを得た。上記4色のトナーと平均粒径約50μmのシリコン樹脂コート磁性フェライトキャリアをそれぞれ5:95の重量比で混合して各色の磁気ブラシ現像用二成分現像剤を調製した。得られた各色トナーの物性を表1に示す。

【0221】トナー製造例19~22（非磁性トナーの製造例）

トナー製造例15~18で得られた各色のトナー粒子を

- 2重量部
- 40重量部

*（BET比表面積100m²/g）を2.0重量部外添し、流動性に優れたシアントナーKを得た。

【0217】その他のイエロートナー、マゼンタトナー、黒色トナーは、着色剤をC. I. ピグメントイエロー17, C. I. ピグメントレッド202, グラフトカーボンブラックに変え同様の方法で各色トナー（イエロートナーL, マゼンタトナーM, 及び黒色トナーN）を得た。上記4色のトナーと平均粒径約50μmのシリコン樹脂コート磁性フェライトキャリアをそれぞれ6:94の重量比で混合して各色の磁気ブラシ現像用二成分現像剤を調製した。各色トナーの物性を表1に示す。

【0218】トナー製造例15~18（非磁性トナーの製造例）

100重量部

7重量部

2重量部

熱機械的衝撃力（処理温度60℃）によって表面処理した後、トナー粒子100重量部に対し、イソブチルトリメトキシシランとシリコンオイルで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100m²/g）を2重量部外添し、シアントナーS, イエロートナーT, マゼンタトナーU及び黒色トナーVを得た。上記4色の色トナーと平均粒径約50μmのシリコン樹脂コート磁性フェライトキャリアをそれぞれ5:95の重量比で混合して各色の磁気ブラシ現像用二成分現像剤を調製した。得られた各色トナーの物性を表1に示す。

【0222】トナー製造例23

トナー製造例1において、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理した一次粒径12nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積120m²/g）

1. 8重量部とヘキサメチルジシラザンで処理された一次粒径40nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積40m²/g）0.5重量部とする以外は同様にして、磁性トナーWを得た。得られた磁性トナーWの物性を表1に示す。

【0223】

【表1】

形状係数			トナー物性										トナー粒子物性	
SP-1	SP-2	比 B/A	体積比の BET比表面積 Sb (m ² /c m ²)	重量平均 粒径D ₄ (μm)	密度 (g/cm ³)	体積比の 理論比表面積 St (m ² /cm ²)	Sb/St	トナー 融点T _g (°C)	トナー 低分子量 T ₁ -位置	トナー単位体積 比の重量 (g/cm ³)	体積 比の BET 比表面積 (m ² /cm ²)	60%平均 細孔半径 (nm)		
磁性トナー-A	141	125	0.61	5.3	6.5	1.70	0.92	5.7	57	5000	-60	1.70	2.1	
磁性トナー-B	141	125	0.61	5.2	6.5	1.70	0.92	5.6	57	5000	-48	1.70	2.1	
磁性トナー-C	140	130	0.75	4.7	7.0	1.65	0.86	5.5	61	10000	-58	1.55	2.5	
磁性トナー-D	141	125	0.61	5.4	6.5	1.70	0.92	5.9	57	5000	-62	1.70	2.1	
磁性トナー-E	141	125	0.61	4.2	6.5	1.70	0.92	4.6	57	5000	-37	1.70	2.1	
磁性トナー-F	141	125	0.61	3.8	6.5	1.70	0.92	4.1	57	5000	-34	1.70	2.1	
比較磁性トナー-G	156	151	0.91	6.5	6.6	1.70	0.91	7.2	57	5000	-47	2.45	4.2	
磁性トナー-H	145	135	0.78	5.7	6.7	1.75	0.90	6.4	63	7000	-65	1.90	3.0	
比較磁性トナー-I	154	150	0.93	1.6	12.0	1.45	0.50	3.2	71	18000	-50	1.10	4.5	
比較磁性トナー-J	141	125	0.61	1.7	6.5	1.70	0.92	1.8	57	5000	-25	1.70	2.1	
非磁性トナー-K	107	115	2.14	3.3	6.2	1.05	0.97	3.4	55	21000	-45	1.15	3.0	
非磁性トナー-L	109	113	1.44	3.3	6.2	1.05	0.97	3.4	55	21000	-45	1.15	3.0	
非磁性トナー-M	107	115	2.14	3.3	6.2	1.05	0.97	3.4	55	21000	-46	1.15	3.0	
非磁性黒色トナー-N	108	115	1.88	3.3	6.2	1.05	0.97	3.4	55	21000	-43	1.15	3.0	
非磁性トナー-O	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-52	2.60	3.7	
非磁性トナー-P	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-53	2.60	3.7	
非磁性トナー-Q	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-55	2.60	3.7	
非磁性黒色トナー-R	170	157	0.81	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.7	
非磁性トナー-S	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-55	1.80	3.2	
非磁性トナー-T	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-55	1.80	3.2	
非磁性トナー-U	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-57	1.80	3.2	
非磁性黒色トナー-V	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-52	1.80	3.2	
磁性トナー-W	141	125	0.61	5.5	6.5	1.70	0.92	6.0	57	5000	-62	1.70	2.1	

【0224】感光体製造例1

感光体としては直径62mmのアルミニウムシリンダーを基体とした。これに、図3及び下記に示すような構成の層を順次浸漬塗布により積層して、感光体を作製した。

【0225】(1)導電性被覆層：酸化錫及び酸化チタンの粉末をフェノール樹脂に分散したものを主体とす

る。膜厚は15μmであった。

【0226】(2)下引き層：変性ナイロン及び共重合ナイロンを主体とする。膜厚は0.6μmであった。

【0227】(3)電荷発生層：長波長域に吸収を持つアゾ顔料をブチラール樹脂に分散したものを主体とする。膜厚は0.6μmであった。

【0228】(4)電荷輸送層：ホール搬送性トリフェ

ニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂（オスワルド粘度法による分子量2万）に8：10の重量比で溶解したものを主体とし、さらにポリ四フッ化エチレン粉体（粒径0.2 μ m）を総固形分に対して10重量%添加し、均一に分散したものを使用した。膜厚は25 μ mであり、水に対する接触角は95度であった。

【0229】接触角の測定は純水を用い、装置は協和界面科学（株）、接触角計CA-D S型を用いた。

【0230】感光体製造例2

感光体製造例1でポリ四フッ化エチレン粉体を添加しないで同様に感光体を作製した。水に対する接触角は74度であった。

【0231】感光体製造例3

感光体は、電荷発生層までは感光体製造例1と同様にして作製した。電荷輸送層は、ホール搬送性トリフェニルアミン化合物をポリカーボネート樹脂に10：10の重量比で溶解したものをを用いた。膜厚は20 μ mであった。さらにその上に保護層として、同じ材料を5：10の重量比で溶解した組成物にポリ四フッ化エチレン粉体*

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト（粒径約7 μ m）
- ・カーボンブラック

【0234】次いで、OPC感光ドラムと現像器4-4の該現像スリーブとの間隙（S-D間）を300 μ mとし現像磁極80mT（800ガウス）、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレードを14.7N/m（15g/cm）の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分V_{dc}=-450V、重畳する交流バイアス成分V_{pp}=1200V、f=2000Hzを用いた。

【0235】OPC感光ドラムのクリーニングブレードとして厚み2.0mm、自由長8mmのウレタンゴム製ブレードを24.5N/m（25g/cm）の線圧で当接させた。プロセススピードは94mm/secとし、現像スリーブの周速V_tと感光体周速Vの比V_t/Vを1.5として順方向に回転させた。黒色トナーとしてはトナー製造例1の磁性トナーAを使用した。

【0236】マゼンタトナー、シアントナーおよびイエロートナーはトナー製造例19～21のトナーS、T又はUを使用して調製された二成分現像剤を用い、それぞれ図1に示す現像器4-1、4-2、4-3に導入し磁気ブラシ現像法により前述の画像形成条件で、23℃、65%RH環境下で各色トナーのトナー像を反転現像方法により形成した。OPC感光ドラム1から各色トナー像をOPC感光体と圧接している中間転写体5に逐次転写し、中間転写体5上の4色のトナー像を、転写電流として+6 μ Aがドラムに流れるように転写ローラー7に電圧を印加して、秤量75g/m²の転写材（普通紙）を中間転写体へ転写ローラー7により押圧しながら転写し、次いで転写材上の4色トナー像を加熱加圧定着手段

*（粒径0.2 μ m）を総固形分に対して30重量%添加し、均一に分散したものをを用い、電荷輸送層の上にスプレーコートした。膜厚は5 μ mであり、水に対する接触角は102度であった。

【0232】実施例1

一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体として感光体製造例3のOPC感光ドラムを用いレーザー露光（600dpi）により暗部電位V_Dを-600Vとし、明部電位V_Lを-100Vとしたデジタル潜像を形成した。黒色現像器には図2の構成のものを、図1の現像器4-4の位置で用い、黒色トナー用担持体として下記の構成の層厚約7 μ m、JIS中心線平均粗さ（Ra）2.2 μ mの樹脂層を、表面をブラストした直径16mmのステンレス円筒上に形成した現像スリーブを使用した。

【0233】

100重量部
90重量部
10重量部

11により熱定着をおこなってフルカラー画像を作成した。

【0237】この時のOPC感光ドラム1から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は95～98%となり、総合的にも90.3～96.0%と高い転写効率を示し、トナー像は混色性に優れ、転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好なフルカラー画像が得られた。

【0238】本発明において飛び散りの評価は、グラフィカルな画像の画質に関わる微細な細線での飛び散り評価であり、より飛び散りやすい100 μ m幅ラインでの飛び散り評価である。

【0239】転写中抜けの評価は、秤量199g/m²の転写材（普通紙）で行った（秤量199g/m²の転写紙においても通紙可能で、良好な画像が得られた。）。

【0240】転写性はベタ黒の感光体上のトナー像、中間転写体上の転写トナー像及び転写材上の転写トナー像をマイラーテープにより、テーピングしてはぎ取り、紙上に貼ったもののマクベス濃度から、テープのみを貼ったもののマクベス濃度を差し引いた数値で評価した。

【0241】実施例2

黒色トナーとしてトナー製造例2の磁性トナーBを用い、静電潜像担持体として感光体製造例1のOPC感光ドラムを使用した以外は実施例1と同様にして画出しを行った。

【0242】この時のOPC感光ドラム1から中間転写

体5への各色トナーの転写効率は94～97%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は93～97%となり、総合的にも87.4～94.1%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0243】比較例1

黒色トナーとしてトナー製造7の磁性トナーG (SF-2=151) を、色トナーとしてトナーO, P及びQを使用する以外は、実施例2と同様にして画出しを行った。その結果、OPC感光ドラム1から中間転写体5への転写効率は85～90%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は80～85%となり、合計で68～76.5%とトナーの利用効率が低かった。やや文字やラインの転写中抜けが発生した。

【0244】比較例2

黒色トナーとしてトナー製造例9の磁性トナーI (SF-2=150) を使用し、静電潜像担持体として感光体製造例2のOPC感光ドラムを使用した以外は実施例1と同様にして画出しを行った。その結果、OPC感光ド*

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト (粒径約3 μm)
- ・カーボンブラック

【0248】この現像スリーブと、黒色トナーとしてトナー製造例3～6の磁性トナーC, D, E又はFを使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1100V$ 、 $f = 2000Hz$ とし、現像スリーブの周速 V_t と感光体周速の比率 V_t/V を2.0として順方向に回転させる以外は実施例1と同様にして画出しを行った。その結果、磁性トナーC及びDでは実施例1と同様に転写効率のよく、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。また、磁性トナーE及びFではやや濃度が薄く、転写効率は実施例1よりやや低かったものの、実用上問題なかった。実施例1と同様に文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない画像が得られた。

【0249】実施例7

黒色トナーとしてトナー製造例8の磁性トナーHを使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -450V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1300V$ 、 $f = 2000Hz$ とする以外は実施例1と同様にして画出しを行なった。実施例1と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0250】実施例8

黒色トナーとしてトナー製造例22の非磁性ブラックトナーVを用いて二成分磁気ブラシ現像を行った以外は実施例2と同様の装置、条件で画出しを行なった。その結果、実施例2と同様に、転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画

*ラムから中間転写体への転写効率は82～86%であり、中間転写体から転写材への転写効率は78～82%となり、合計で64～70.5%と実施例1に比べ転写効率悪く、やや文字やラインの転写中抜けが多く、飛び散りが多い画像であった。

【0245】比較例3

黒色トナーとして磁性トナーAのかわりに磁性トナーJ (無機微粉体未外添) を使用する以外は実施例1と同様に行った。その結果、各転写効率が70%未満と低く、総合でも50%未満であった。また、ラインが細く、文字やラインの転写中抜けの多い、飛び散った貧弱な画像であった。

【0246】実施例3～6

黒磁性トナー用現像スリーブとして下記の構成の層厚約7 μm、JIS中心線平均粗さ(Ra) 1.5 μmの樹脂層を、表面をブラストした直径16 mmのステンレス円筒上に形成した現像スリーブを使用した。

【0247】

- 100重量部
- 45重量部
- 5重量部

像が得られた。

【0251】実施例9

カラートナーとしてトナー製造例11～14のトナーK, L, Mを用いた以外は実施例1と同様の装置、条件で画出しを行なった。その結果、実施例1と同様に、転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0252】比較例4

中間転写体を用いない市販のフルカラー複写機(CLC-500)で比較例1で用いた四色のカラートナーを用い画出し試験を行った。秤量105 g/m²の転写紙においては、転写ドラム表面に転写紙をグリッパ等補助手段を用いて吸着させ、転写紙上に順次トナーを4回転写させ、転写紙上の4色トナー像を加熱加圧ローラで定着したところ高画質のフルカラー画像を得ることができた。しかしながら、比較例1よりもさらに秤量199 g/m²の転写紙においては、転写紙の地合ムラに基づいた部分的な不均一転写不良を起こすと共に転写ドラムへの転写紙の吸着不良を招き、更に転写紙後端が転写ドラムから吸着不良を起こし転写不良を起こした。

【0253】比較例5

トナーとしてトナー製造例15～18のトナーO, P, Q又はRを使用して調製した現像剤を用いて行う以外は、比較例1と同様の装置及び条件で画出しを行った。その結果、比較例1と同様に合計の転写効率が85%未満であり、また、やや文字やラインの中抜けが目立つ画像であった。

【0254】比較例6

黒色トナーとしてトナー製造例14の非磁性トナーNを使用して調製した磁気ブラシ現像用二成分現像剤を用いて行う以外は、比較例5と同様の装置及び条件で画出しを行った。その結果、比較例1と同様に合計の転写効率が85%未満であり、また、やや文字やラインの中抜けが目立つ画像であった。

【0255】実施例10

黒トナーとしてトナー製造例23の磁性トナーWを用いる以外は実施例1と同様に行った。この時のOPC感光ドラム1から中間転写体5への各色の転写効率は95～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は94～97%となり、総合的にも89.3～95.1%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けも*

*なく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0256】液体潤滑剤担持磁性体の製造例

磁性酸化鉄（平均粒径0.22 μ m）100重量部に対し、液体潤滑剤の所定量をシンブソンミックスマラー（MPVU-2松本鑄造社製）に投入し、室温にて30分間作動させた後、さらにハンマーミルによりほぐし処理を加えて液体潤滑剤を担持した磁性体（a）を得た。同様に、各種液体潤滑剤を磁性体に担持させた。得られた液体潤滑剤を担持した磁性体（a）～（f）の物性値を表2に示す。

【0257】

【表2】

	磁性体の 平均粒径 (μ m)	液体潤滑剤		
		種類	粘度 (cSt)	担持量 (重量%)
磁性体(a)	0.22	ジメチルシリコン オイル	1000	1.5
磁性体(b)	0.22	ジメチルシリコン オイル	300	1
磁性体(c)	0.22	ポリテトラフルオロエチレン オイル	100	0.5
磁性体(d)	0.22	ジメチルシリコン オイル	500	1.8
磁性体(e)	0.22	トリフルオロアロエ基 含有ジメチルシリコン オイル	450	3
磁性体(f)	0.24	ジメチルシリコン オイル	1000	5

【0258】液体潤滑剤担持潤滑微粒子の製造例

液体潤滑剤を担持させる担体微粒子（シリカ）をヘンシェルミキサー中で攪拌しつつ、液体潤滑剤をn-ヘキサンで希釈したものを滴下した。滴下終了後攪拌しつつ減圧し、n-ヘキサンを除去し、次いでハンマーミルで粉碎し液体潤滑剤を担持した潤滑微粒子（a）を得た。同※

様に、各種液体潤滑剤を各種担体微粒子に担持させた。得られた液体潤滑剤を担持した潤滑微粒子（a）～（d）の物性値を表3に示す。

【0259】

【表3】

	担持粒子		液体潤滑剤		
	種類	BET 比表面積 (m^2/g)	種類	粘度 (cSt)	担持量 (重量%)
潤滑粒子(a)	乾式シリカ微粉体	200	ジメチルシリコン オイル	50000	60
潤滑粒子(b)	乾式シリカ微粉体	200	ジメチルシリコン オイル	10000	50
潤滑粒子(c)	乾式シリカ微粉体	300	ジメチルシリコン オイル	20000	70
潤滑粒子(d)	酸化チタン微粉体	130	ポリテトラフルオロエチレン オイル	100	50

【0260】トナーの製造例24

55

56

・磁性体 (a)

100重量部

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチル-ハーフエステル共重合体
(低分子量側ピーク: 約5000, ガラス転移点T_g: 58℃)

100重量部

・負荷電性制御剤 (モノアゾ染料の鉄錯体)

2重量部

・離型剤 (低分子量ポリオレフィン)

2重量部

【0261】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して磁性トナー粒子を得た。該磁性トナー粒子を熱機械的衝撃力 (処理温度60℃) により表面処理し、得られた磁性トナー粒子100重量部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ (処理後のBET比表面積160m²/g) 1.8重量部と球状シリカ (BET比表面積20m²/g, 一次粒径0.1μm) 0.5重量部とを、混合機にて混合し磁性トナー1を得た。

【0262】得られた磁性トナー1の重量平均粒径は6.5μmであり、個数平均粒径は5.3μmであり、*20

・磁性体 (c)

90重量部

・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチル-ハーフエステル共重合体
(低分子量側ピーク: 約10000, ガラス転移点T_g: 62℃)

100重量部

・負荷電性制御剤 (モノアゾ染料の鉄錯体)

2重量部

・離型剤 (低分子量ポリオレフィン)

2重量部

【0265】上記材料を用いること、磁性トナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を64℃とすること、及び無機微粉体としてヘキサメチルジシラザンで疎水化された一次粒径8nmの乾式シリカ (処理後のBET比表面積180m²/g) を1.8重量部用いること以外はトナー製造例24と同様にして、磁性トナー3を得た。得られた磁性トナー3の物性を表4に示す。 ※

・磁性体 (a)

110重量部

・ポリエステル樹脂

(低分子量側ピーク: 約7000, ガラス転移点T_g: 62℃)

100重量部

・負荷電性制御剤 (モノアゾ染料のクロム錯体)

2重量部

・離型剤 (低分子量ポリオレフィン)

2重量部

【0268】上記材料を用いること、及びトナー粒子の熱機械的衝撃による処理温度を64℃とすること以外はトナー製造例24と同様にして、磁性トナー5を得た。★

・ポリエステル樹脂

(低分子量側ピーク: 約6000, ガラス転移点T_g: 55℃)

100重量部

・着色剤 (カーボンブラック)

7重量部

・潤滑粒子 (a)

4重量部

・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物)

2重量部

【0270】上記組成物をエクストルuderを用い十分熔融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗碎

*SF-1は142であり、SF-2は126であり、BET比表面積は5.3m²/cm³であった。磁性トナー粒子のBET比表面積は1.7m²/cm³であった。得られた磁性トナー1の物性を表4に示す。

【0263】トナー製造例25

トナー製造例24において磁性体 (a) に代えて磁性体 (b) を用いること、及び無機微粉体としてヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ (BET比表面積160m²/g) を1.3重量部用いること以外はトナー製造例24と同様にして磁性トナー2を得た。得られた磁性トナー2の物性を表4に示す。

【0264】トナー製造例26

※ 【0266】トナー製造例27

トナー製造例24において磁性体 (a) に代えてそれぞれ磁性体 (d) を用いることの他はトナー製造例24と同様にして磁性トナー4を得た。磁性トナー4の物性を表4に示す。

【0267】トナー製造例28

40★得られた磁性トナー5の物性を表4に示す。

【0269】トナー製造例29

物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダ効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級

して黒色トナー粒子を得た。該トナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度60℃）によって表面処理した後、トナー粒子100重量部に、イソブチルトリメトキシシランで疎水処理した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積130m²/g）を2重量部外添し、流動性に優れた非磁性黒色トナー6を得た。上記トナー6と平均粒径約50μmのシリコン樹脂コート磁性フェライトキャリアを5：95の重量比で混合して二成分現像剤を調製した。得られたトナー6の物性を表4に示*

・ポリエステル樹脂

（低分子量側ピーク：約6000，ガラス転移点T_g：55℃）

・シアン着色剤（C. I. ピグメントブルー15：3）
・潤滑粒子（a）
・負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸金属化合物）

【0273】上記組成物をエクストルーダーを用い十分溶融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗碎物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダー効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級してシアントナー粒子を得た。次いで該シアントナー粒子を熱機械的衝撃力（処理温度60℃）によって表面処理した後、得られたシアントナー粒子100重量部に疎水処理した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積100m²/g）を2重量部外添し流動性に優れたシアン色のトナー10を得た。

【0274】トナー製造例34

トナー製造例33において、着色剤としてC. I. ピグメントブルー15：3の代わりにイエロー着色剤（C. I. ピグメントイエロー17）を用い、潤滑粒子（a）の代わりに潤滑粒子（b）を用いることの他はトナー製造例33と同様にしてイエロー色のトナー11を得た。

【0275】トナー製造例35及び36

トナー製造例33において、着色剤および潤滑粒子をそれぞれマゼンタ着色剤（C. I. ピグメントレッド202）と潤滑粒子（c）としてマゼンタ色のトナー12を、またトナー製造例33において、着色剤および潤滑*

・ポリエステル樹脂

（低分子量側ピーク：約6000，ガラス転移点T_g：55℃）

・シアン着色剤（C. I. ピグメントブルー15：3）
・潤滑粒子（e）
・負荷電性制御剤（ジアルキルサリチル酸金属化合物）

【0280】上記組成物をエクストルーダーを用い十分溶融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗碎物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダー効果を用いた気流分級機で微粉碎物を分級し、重量平均径が7.9μmであり、SF-1が170であり、SF-2が157の粉碎法のシアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子100重量部にイソブチルトリメトキシシランで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン微粒子（BET比表面積130m²/

*す。

【0271】トナー製造例30～32

トナー製造例29において潤滑粒子（a）に代えて潤滑粒子（b），（c）又は（d）を用い、熱機械的衝撃力による表面処理条件を変えることの他はトナー製造例29と同様にしてトナー7，8，9を得た。得られたトナー7，8，9の物性を表4に示す。

【0272】トナー製造例33

100重量部

7重量部

4重量部

2重量部

※粒子をそれぞれグラフトカーボンブラックと潤滑粒子（d）として黒色のトナー13を得た。

【0276】トナー製造例37（比較例）

トナー製造例24において、熱機械的衝撃力によって表面処理を行わないこと以外はトナー製造例24と同様にしてSF-2が152の磁性トナー14を得た。得られた磁性トナー14の物性を表4に示す。

【0277】トナー製造例38（比較例）

無機微粉体をトナー粒子に添加しない以外はトナー製造例24と同様にして、磁性トナー15を得た。得られた磁性トナー15の物性を表4に示す。

【0278】トナー製造例39（比較例）

トナー製造例29において、潤滑粒子（a）に代えて潤滑粒子（e）4重量部を用い、熱機械的衝撃力によって表面処理を行わないことの他はトナー製造例29と同様にしてSF-2が158のトナー16を得た。上記トナーと平均粒径約50μmの樹脂コートフェライトキャリアをそれぞれ5：95の重量比で混合して二成分現像剤を調製した。得られたトナー16の物性を表4に示す。

【0279】トナー比較製造例40～43（比較例）

100重量部

7重量部

4重量部

2重量部

g）を2重量部外添し、SF-2が159のシアン色のトナー17を得た。

【0281】イエロートナー、マゼンタトナー、黒色トナーは、着色剤をC. I. ピグメントイエロー17，C. I. ピグメントレッド202，グラフトカーボンブラックに変え同様の方法で粉碎法のイエロー色のトナー18，マゼンタ色のトナー19及び黒色のトナー20を得た。上記4色のトナーと平均粒径約50μmのシリコン樹脂コート磁性フェライトキャリアをそれぞれ5：

95の重量比で混合して二成分現像剤を調製した。

【0282】トナー製造例44

トナー製造例24において、無機微粉体をヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積160m²/g）1.

8重量部とヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された*

*一次粒径40nmの乾式シリカ（処理後のBET比表面積40m²/g）0.5重量部とすることの他は製造例24と同様にして磁性トナー21を得た。

【0283】得られたトナーの物性を表4に示す。

【0284】

【表4】

製造例 No.	トナー No.	形状係数			トナー物性										トナー粒子物性	
		SP-1	SF-2	B/A	体積比の BET比表面積 Sb(m ² /cm ²)	重量平均 粒径D ₅₀ (μm)	密度 (g/cm ³)	体積比の 理論比表面積 St(m ² /cm ²)	Sb/St	トナー ガラス転移点T _g (°C)	トナー 低分子量側 電位置	トナー単位体積 比の帯電量 (C/cm ³)	体積 比の BET 比表面積 (m ² /cm ²)	60μm平均 細孔半径 (nm)		
製造例21	トナー1	142	126	0.62	5.3	6.5	1.70	0.92	5.7	57	5000	-58	1.70	2.2		
製造例25	トナー2	139	125	0.64	5.2	6.5	1.70	0.92	5.6	61	5000	-46	1.70	2.1		
製造例28	トナー3	140	129	0.73	4.6	7.0	1.65	0.86	5.4	63	10000	-57	1.90	3.0		
製造例31	トナー4	143	127	0.63	5.3	6.5	1.70	0.92	5.7	57	5000	-59	1.70	2.2		
製造例38	トナー5	145	134	0.76	5.7	6.7	1.75	0.90	6.4	63	7000	-64	1.90	3.0		
製造例39	トナー6	159	137	0.63	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-53	1.80	3.2		
製造例40	トナー7	159	139	0.66	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-52	1.80	3.2		
製造例41	トナー8	160	140	0.67	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-51	1.80	3.2		
製造例42	トナー9	171	140	0.56	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-51	1.80	3.2		
製造例43	トナー10	160	139	0.65	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-53	1.80	3.2		
製造例44	トナー11	159	139	0.66	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-52	1.80	3.2		
製造例45	トナー12	159	140	0.68	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-51	1.80	3.2		
製造例46	トナー13	159	139	0.66	3.7	7.8	1.05	0.77	4.8	54	6000	-51	1.80	3.2		
製造例47	トナー14	156	152	0.93	6.5	6.6	1.70	0.91	7.2	57	5000	-47	2.45	4.2		
製造例48	トナー15	142	126	0.62	1.7	6.5	1.70	0.92	1.8	57	5000	-26	1.70	2.1		
製造例49	トナー16	170	158	0.83	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.7		
製造例40	トナー17	170	159	0.84	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.6		
製造例41	トナー18	172	161	0.85	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.6		
製造例42	トナー19	170	160	0.86	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.6		
製造例43	トナー20	171	159	0.83	4.2	7.9	1.05	0.76	5.5	54	6000	-50	2.60	3.7		
製造例44	トナー21	142	126	0.62	5.5	6.5	1.70	0.92	6.0	57	5000	-59	1.70	2.2		

性カーボンを分散したゴムローラー（直径12mm、当接圧50g/cm）を使用し、静電潜像担持体として感光体製造例3のOPC感光ドラム3を用いレーザー露光（600dpi）により暗部電位 $V_D = -600V$ 、明部電位 $V_L = -100V$ のデジタル潜像を形成した。黒現像器には図2の構成のものを、図1の現像器4-4の*

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト（粒径約7 μm ）
- ・カーボンブラック

【0287】次いで、OPC感光ドラムと現像器4-4の該現像スリーブとの間隙（S-D間）を300 μm とし現像磁極80mT（800ガウス）、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレードを14.7N/m（15g/cm）の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -450V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200V$ 、 $f = 2000Hz$ を用いた。

【0288】OPC感光ドラムのクリーニングブレードとして厚み2.0mm、自由長8mmのウレタンゴム製ブレードを24.5N/m（25g/cm）の線圧で当接させた。プロセススピードは94mm/secとし、現像スリーブの周速 V_t と感光体周速 V の比 V_t/V を1.5として順方向に回転させた。黒トナーとしてはトナー製造例24の磁性トナー1を使用した。

【0289】マゼンタトナー、シアントナーおよびイエロートナーはトナー製造例33～35のトナー10、11、12を使用した二成分現像剤を用い、それぞれ図1に示す現像器4-1、4-2、4-3に導入し磁気ブラシ現像法により前述の画像形成条件で、23℃、65%RH環境下で各色トナーのトナー像を反転現像方法で形成した。感光体1から各色トナー像を逐次中間転写体5に転写し、中間転写体5上の4色のトナー像を、転写電流として+6 μA がドラムに流れるように転写ローラーに電圧を印加して、秤量75g/m²の転写材（普通紙）へ転写し、転写材上の4色トナー像を加熱加圧定着手段により熱定着をおこなった。

【0290】この時の感光体1から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は95～98%となり、総合的にも90～96%と高い転写効率を示し、混色性に優れ、転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト（粒径約3 μm ）
- ・カーボンブラック

【0297】この現像スリーブと黒色トナーとしてトナー製造例26及び27の磁性トナー3及び4を使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -500V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1100V$ 、 $f = 2000Hz$ とし、現像スリーブの周速 V_t と感光体

*位置で用い、黒トナー用担持体として下記の構成の層厚約7 μm 、JIS中心線平均粗さ（Ra）2.2 μm の樹脂層を、表面をブラストした直径16mmのステンレス円筒上に形成した現像スリーブを使用した。
【0286】

- 100重量部
- 90重量部
- 10重量部

10※【0291】実施例12

黒色トナーとしてトナー製造例25のトナー2を用い、静電潜像担持体として感光体製造例1のOPCドラムを使用した以外は実施例11と同様にして画出しを行った。

【0292】この時のOPC感光ドラム1から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は95～98%となり、総合的にも90～96%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0293】比較例7

黒色トナーとしてトナー製造例37のトナー14（SF-2=152）を、色トナーとしてトナー17、18、19を使用する以外は、実施例12と同様にして画出しを行った。その結果、感光体1から中間転写体5への転写効率は85～91%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は80～86%となり、合計で68～78%とトナーの利用効率が低かった。また、やや文字やラインの転写中抜けが目立つ画像であった。

【0294】比較例8

黒色トナーとして磁性トナー1のかわりに磁性トナー15（無機微粉体未外添）を使用する以外は比較例7と同様に行った。その結果、各転写効率が70%未満と低く、総合でも50%未満であった。また、ラインが細く、文字やラインの転写中抜けの多い、飛び散った貧弱な画像であった。

【0295】実施例13～16

磁性トナー担持体として下記の構成の層厚約7 μm 、JIS中心線平均粗さ（Ra）1.5 μm の樹脂層を、表面をブラストした直径16mmのステンレス円筒上に形成した現像スリーブを作製した。

【0296】

- 100重量部
- 45重量部
- 5重量部

周速の比率 V_t/V を2.0として順方向に回転させる以外は実施例11と同様にして画出しを行った。その結果、磁性トナー3、4では実施例11と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0298】実施例17

黒色トナーとしてトナー製造例28の磁性トナー5を使用し、現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -450V$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1300V$ 、 $f = 2000Hz$ とする以外は実施例11と同様にして画出しを行ない、実施例11と同様に転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0299】実施例18

黒色トナーとしてトナー製造例36の黒色トナー13を用いて二成分磁気ブラシ現像を行った以外は実施例12と同様にして画出しを行なった。その結果、実施例12と同様に、転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0300】実施例19～22

黒色トナーとしてトナー製造例29～32のトナー6、7、8、9を用いた以外は実施例18と同様にして画出しを行なった。その結果、実施例18と同様に、転写効率のよい、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。トナー9では転写効率がやや悪かったものの、実用上は問題なくほぼトナー6、7、8と同様な良好な画像が得られた。

【0301】比較例9

トナーとしてトナー製造例40～43のトナー17、18、19、20を使用して調製した現像剤を用いて行う以外は、比較例7と同様の装置及び条件で画出しを行う*

・ スチレンモノマー	165重量部
・ n-ブチルアクリレート	35重量部
・ マゼンタ着色剤 (C. I. ピグメントレッド202)	15重量部
・ 負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物)	3重量部
・ 極性レジン (飽和ポリエテル樹脂)	10重量部
・ 離型剤 [エステルワックス (融点70℃)]	50重量部

【0306】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2、2'-アゾビス (2,4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0307】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、 N_2 雰囲気下において、TK式ホモキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径5.8 μm の粒度分布のシャープな非磁性の負荷電性マゼンタトナー粒子を得た。

【0308】得られたマゼンタトナー粒子100重量部※

・ スチレンモノマー

*た。その結果、比較例7と同様に合計の転写効率が85%未満であり、また、やや文字やラインの中抜けが目立つ画像であった。

【0302】比較例10

トナーとしてトナー製造例39のトナー16を使用して調製した現像剤を用いて二成分現像を行う以外は、比較例9と同様の装置及び条件で画出しを行った。その結果、比較例7と同様に合計の転写効率が85%未満であり、また、やや文字やラインの中抜けが目立つ画像であった。

【0303】実施例23

トナーとしてトナー製造例44のトナー21を用いること以外は実施例11と同様にして画出しを行った。この時の感光体3から中間転写体5への各色トナーの転写効率は95～98%であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は94～97%と高い転写効率を示し、文字やラインの転写中抜けもなく、画像上に飛び散りの無い良好な画像が得られた。

【0304】トナー製造例45

イオン交換水710重量部に、0.1M- Na_3PO_4 水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $CaCl_2$ 水溶液68重量部を徐々に添加し、 $Ca_3(PO_4)_2$ の微粒子を含む水系媒体を得た。

【0305】

※に対して、イソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が100 m^2/g である疎水性酸化チタンを2.0重量部外添し、マゼンタ色のトナー22を得た。得られたトナーの物性を表5に示した。このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤(A)とした。

【0309】トナー製造例46

イオン交換水710重量部に、0.1M- Na_3PO_4 水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M- $CaCl_2$ 水溶液68重量部を徐々に添加し、 $Ca_3(PO_4)_2$ の微粒子を含む水系媒体を得た。

【0310】

165重量部

65

- ・ n-ブチルアクリレートモノマー
- ・ シアン着色剤 (C. I. ピグメントレッド15:3)
- ・ 負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物)
- ・ 極性レジン (飽和ポリエテル樹脂)
- ・ 離型剤 [エステルワックス (融点70℃)]

【0311】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アソビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0312】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径5.5μmの粒度分布のシャープな非磁性の負荷電性シアントナー粒子を得た。

【0313】得られたシアントナー粒子100重量部に*20

- ・ スチレンモノマー
- ・ n-ブチルアクリレートモノマー
- ・ 着色剤 (C. I. ピグメントイエロー17)
- ・ 負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物)
- ・ 極性レジン (飽和ポリエテル樹脂)
- ・ 離型剤 [エステルワックス (融点70℃)]

【0316】上記材料を60℃に加温し、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アソビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0317】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、TK式ホモミキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水※

- ・ 磁性体 (平均粒径0.22μm)
- ・ スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体 (低分子量側ピーク: 分子量約5000, ガラス転移点T_g: 58℃)
- ・ 負荷電性制御剤 (モノアゾ染料の鉄錯体)
- ・ 離型剤 (低分子量ポリオレフィン)

【0320】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルuderで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉碎物をジェットミルで微粉碎し、得られた微粉碎物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して黒色磁性トナー粒子を得た。該磁性トナー粒子を熱機械的衝撃力 (処

66

- 35重量部
- 15重量部
- 3重量部
- 10重量部
- 50重量部

*対して、イソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタンを2.0重量部外添し、シアン色トナー23を得た。得られたトナーの物性を表5に示した。このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コートされたフェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤 (B) とした。

【0314】トナー製造例47

イオン交換水710重量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450重量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモミキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂の微粒子を含む水系媒体を得た。

【0315】

- 165重量部
- 35重量部
- 15重量部
- 3重量部
- 10重量部
- 50重量部

※洗、乾燥をして、重量平均粒径5.9μmの粒度分布のシャープな非磁性の負荷電性イエロートナー粒子を得た。

【0318】得られたイエロートナー粒子100重量部に対して、イソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が100m²/gである疎水性酸化チタンを2.0重量部外添し、イエロー色のトナー24を得た。得られたトナーの物性を表5に示した。このトナー7重量部に対し、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤 (C) とした。

【0319】トナー製造例48

- 100重量部
- 100重量部
- 2重量部
- 2重量部

理温度60℃)により表面処理し、得られた磁性トナー粒子100重量部に対し、シリコンオイルとヘキサメチルジシラザンで疎水化処理された一次粒径12nmの乾式シリカ (処理後のBET比表面積120m²/g) 1.8重量部と球状シリカ (BET比表面積20m²/g, 一次粒径0.1μm) 0.5重量部を添加し、混合

67

機にて混合し黒色のトナー25を得た。これを現像剤Dとする。

【0321】得られた黒色トナーの重量平均粒径は6.5 μ mであり、個数平均粒径は5.3 μ mであり、SF-1は141であり、SF-2は125であり、BET比表面積は5.3m²/cm³であった。トナー粒子のB*

- ・ポリエステル樹脂
(低分子量側ピーク：分子量6000, ガラス転移点T_g: 55℃)
- ・C. I. ピグメントブルー15:3
- ・ジアルキルサリチル酸金属化合物

【0324】上記組成物をエクストルーダーを用い十分熔融混練後、冷却した混練物を機械的に粗粉碎し、粗粉物をジェット流を用い衝突板に衝突させて微粉碎し、更にコアンダ効果を用いた気流分級機で微粉砕物を分級し、重量平均径が5.8 μ mであり、SF-1が165、SF-2が155の粉砕法のシアントナー粒子を得た。得られたシアントナー粒子にイソブチルトリメトキシシランで疎水化した一次粒径約20nmの酸化チタン※

- ・カーボンブラック (平均粒径60nm) 5重量部
- ・スチレン-アクリル酸ブチル-マレイン酸ブチルハーフエステル共重合体
(低分子量側ピーク：分子量約5000, ガラス転移点T_g: 58℃) 100重量部
- ・負荷電性制御剤 (モノアゾ染料の鉄錯体) 2重量部
- ・離型剤 (低分子量ポリオレフィン) 2重量部

【0327】上記材料をブレンダーにて混合し、130℃に加熱した二軸エクストルーダーで熔融混練し、冷却した混練物をハンマーミルで粗粉碎し、粗粉砕物をジェットミルで微粉砕し、得られた微粉砕物をコアンダ効果を用いた多分割分級機にて厳密に分級して黒色トナー粒子を得た。該トナー粒子を熱機械的衝撃力 (処理温度60℃) により表面処理し、得られたトナー粒子100重量部に対し2.0重量部の前述の酸化チタン微粒子を添加し、混合機にて混合し黒色のトナー28を得た。

【0328】得られた黒色トナーの重量平均粒径は5.8 μ mであり、SF-1は140であり、SF-2は130であった。得られたトナーの物性を表5に示す。★

- ・スチレンモノマー 165重量部
- ・n-ブチルアクリレートモノマー 35重量部
- ・着色剤 [カーボンブラック (平均粒径60nm)] 15重量部
- ・負荷電性制御剤 (ジアルキルサリチル酸金属化合物) 3重量部
- ・極性レジン (飽和ポリエテル樹脂) 10重量部
- ・離型剤 [エステルワックス (融点70℃)] 50重量部

【0332】上記材料を60℃に加熱し、TK式ホモキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 10重量部を溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0333】前記水系媒体中に上記重合性単量体組成物を投入し、60℃, N₂雰囲気下において、TK式ホモキサーにて10000rpmで10分間攪拌し、重合

68

* ET比表面積は1.0m²/cm³であった。得られたトナーの物性を表5に示す。

【0322】トナー製造例49 (比較例)

乾式シリカと球状シリカを外添しないことを除いてトナー製造例48と同様にして黒色のトナー26を得た。

【0323】トナー製造例50 (比較例)

100重量部

7重量部

2重量部

※微粒子 (BET比表面積100m²/g) を2重量部外添し、流動性に優れたシアントナー27を得た。

【0325】上記トナーと平均粒径約35 μ mのアクリル樹脂コート磁性フェライトキャリアを7:93の重量比で混合して二成分現像剤 (E) を調製した。得られたトナーの物性を表5に示す。

【0326】トナー製造例51

★【0329】このトナー7重量部に対して、アクリル樹脂コートされた磁性フェライトキャリア93重量部を混合し現像剤 (F) とした。

【0330】トナー製造例52

イオン交換水710重量部に、0.1M-Na₃PO₄水溶液450重量部を投入し、60℃に加熱した後、TK式ホモキサー (特殊機化工業製) を用いて、12000rpmに攪拌した。これに1.0M-CaCl₂水溶液68重量部を徐々に添加し、Ca₃(PO₄)₂の微粒子を含む水系媒体を得た。これに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.1重量部を添加混合した。

【0331】

165重量部

35重量部

15重量部

3重量部

10重量部

50重量部

性単量体組成物を造粒した。その後、パドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃に昇温し、10時間反応させた。重合反応終了後、減圧下で残存モノマーを留去し、冷却後、塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、重量平均粒径1 μ mの着色懸濁粒子を得た。次いで、60℃まで加熱し、これをpH7に調整し、さらに90℃まで加熱し、2時間この温度に保った後、ろ過、水洗、乾燥をして、重量平均粒径6.3 μ mの凝集粒子で形成された非

磁性の負荷電性黒色トナー粒子を得た。

【0334】得られた黒色トナー粒子100重量部に對して、イソブチルトリメトキシシランで処理したBET法による比表面積が $100\text{m}^2/\text{g}$ である疎水性酸化チタン2.0重量部を外添して、黒色のトナー29を得た。このトナー7重量部に對し、アクリル樹脂コートされた $35\mu\text{m}$ の磁性フェライトキャリア93重量部を混合し、現像剤(G)とした。

【0335】トナー製造例53

トナー製造例48において、疎水化処理をしないシリカ(BET比表面積 $180\text{m}^2/\text{g}$)を使用する以外は同様にして、黒色トナー30を得た。これを現像剤(H)とする。

【0336】トナー製造例54

トナー製造例46において、イソブチルトリメトキシシランで処理したアルミナ(BET比表面積 $160\text{m}^2/\text{g}$)を使用する以外は同様にしてシアン色のトナー31を得、同様にして現像剤(I)を調製した。 *

*【0337】トナーの製造例55

トナー製造例46において、酸化チタンのかわりにトナー製造例48で使用した疎水性シリカを使用する以外はトナー製造例46と同様にしてシアン色のトナー32を得、同様にして現像剤(J)を調製した。

【0338】トナー製造例56、57及び58

トナー製造例45、46、47において、 80°C 重合反応後、さらにオートクレーブ中で 120°C 、5時間反応させる以外は同様にして、各色トナーを調製し、さらに同様にしてマゼンタ現像剤(K)、シアン現像剤(L)、イエロー現像剤(M)を得た。

【0339】トナー製造例59

トナー製造例45において、着色剤としてカーボンブラックを使用する以外は同様にしてトナーを調製し、同様にして黒色現像剤(N)を得た。

【0340】

【表5】

トナー No.	色	現像剤	重量平均粒径 (μm)	SF-1	SF-2	比B/A
22	マゼンタ	(A)	5.8	107	114	2.0
23	シアン	(B)	5.5	107	115	2.1
24	イエロー	(C)	5.9	108	113	1.6
25	黒色	(D)	6.5	141	125	0.6
26 (比較例)	黒色	-	6.5	141	126	0.6
27 (比較例)	シアン	(E)	5.8	165	155	0.8
28	黒色	(F)	5.8	140	130	0.8
29	黒色	(G)	6.3	140	139	1.0
30	黒色	(H)	6.3	140	126	0.7
31	シアン	(I)	5.5	107	115	2.1
32	シアン	(J)	5.5	107	115	2.1
33	マゼンタ	(K)	5.7	106	107	1.2
34	シアン	(L)	5.4	105	107	1.4
35	イエロー	(M)	5.7	107	108	1.1
36	黒色	(N)	5.9	114	112	0.9

【0341】実施例24

一次帯電ローラーとしてナイロン樹脂で被覆された導電性カーボンを分散したゴムローラー(直径12mm、当接圧 $50\text{g}/\text{cm}$)を使用し、静電潜像担持体として感光体3のOPC感光ドラムを用いレーザー露光(600dpi)により暗部電位 $V_D = -600\text{V}$ 、明部電位 $V_L = -100\text{V}$ のデジタル潜像を形成した。黒現像器には※

- ・フェノール樹脂
- ・グラファイト(粒径約 $7\mu\text{m}$)
- ・カーボンブラック

【0343】次いで、OPC感光ドラムと該現像スリーブとの間隙(S-D間)を $300\mu\text{m}$ とし現像磁極80

※図2の構成のものを、図1の現像器4-4の位置で用

い、黒色の磁性トナー用担持体として下記の構成の層厚約 $7\mu\text{m}$ 、JIS中心線平均粗さ(Ra)2.2 μm の樹脂層を、表面をブラストした直径16mmのステンレス円筒上に形成した現像スリーブを作製した。

【0342】

- 100重量部
- 90重量部
- 10重量部

mT(800ガウス)、トナー規制部材として厚み1.0mm、自由長10mmのウレタンゴム製ブレードを1

4. 7N/m (15g/cm) の線圧で当接させた。現像バイアスとして直流バイアス成分 $V_{dc} = -450\text{V}$ 、重畳する交流バイアス成分 $V_{pp} = 1200\text{V}$ 、 $f = 2000\text{Hz}$ を用いた。

【0344】OPC感光ドラムクリーニングブレードとして厚み2.0mm、自由長8mmのウレタンゴム製ブレードを 24.5N/m (25g/cm) の線圧で当接させた。プロセススピードは 94mm/sec とし、現像スリーブの周速 V_t と感光体周速 V の比 V_t/V を1.5として順方向に回転させた。磁性トナーとしては 10 現像剤 (D) を使用した。

【0345】マゼンタトナー、シアントナーおよびイエロートナーはトナー製造例45~47の現像剤 (A) ~ (C) で調製された二成分現像剤を用い、それぞれ図1に示す現像器4-1、4-2、4-3に導入し磁気ブラシ現像法により前述の画像形成条件で、 23°C 、 65% RH環境下で各色トナーのトナー像を反転現像方法により形成した。OPC感光ドラムから各色トナー像を逐次中間転写体5に転写し、中間転写体5上の4色のトナー像を、秤量 75g/m^2 の転写材 (普通紙) へ転写し、 20 転写材上の4色トナー像を加熱加圧定着手段により熱定着をおこなった。

【0346】この時のOPC感光ドラムから中間転写体5への各色トナーの転写効率は $95 \sim 98\%$ であり、中間転写体5から転写材6への転写効率は $95 \sim 98\%$ となり、総合的にも $90.3 \sim 96.0\%$ と高い転写効率を示し、混色性に優れ、転写中抜けもなく、画像上に飛び散りのない良好な画像が得られた。

【0347】比較例11

シアン現像剤として現像剤 (E) 及び磁性トナー G (SF-2=151) を使用する以外は、実施例24と同様に画出しを行ったところ、ベタ画像の転写効率が低下した。その結果、 200dpi では実用上問題ないが、 400dpi では飛び散りは良好なものの、若干ハイライトの再現性が低下した。

【0348】そこで次に、転写性を上げるために、転写電流を上げてみたが、ベタの転写性向上と飛び散りの両立は達成できなかった。

【0349】これは、シアントナーのSF-2が、黒色トナーのSF-2より大きくなり過ぎ、適正な転写条件が設定できず、飛び散りを抑えた状態では転写性が低下したためと推測される。

【0350】比較例12

現像剤 (D) のかわりに、トナー26 (無機微粉体未外添) を使用する以外は実施例24と同様に画出しを行ったところ、ベタ画像の転写効率が極端に低下した。転写中抜けも悪く、ハイライトのガサツキも目立ってしまった。

【0351】実施例25

実施例24において、黒色用現像剤を二成分用に変換して現像剤 (F) を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、黒色トナーのベタ転写効率は良好で、転写中抜け、ハイライトのガサツキ、転写飛び散りもなく良好な結果が得られた。

【0352】実施例26

実施例24において、マゼンタ、シアン、イエローの現像装置を非磁性一成分現像方式になるように改造し、現像条件を現像剤担持体とOPC感光ドラムの間隙を $300\mu\text{m}$ とし、現像電界として 300V の直流電界および、 2kHz 、 2kDpp の交流電界を重畳印加してキャリアを使用しないで画出しを行ったところ、実施例24同様良好な結果が得られた。

【0353】実施例27

実施例24において、黒色現像剤 (G) を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、黒色トナーのベタの転写効率が 95% と若干低下した。

【0354】実施例28

実施例24において黒色現像剤 (H) を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、ベタの転写効率、中抜けともに実施例24に比べて低下した。

【0355】実施例29

実施例24においてシアン現像剤 (I) を使用する以外は、同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0356】実施例30

実施例24において、シアン現像剤 (J) を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0357】実施例31

実施例25において、現像剤 (K) ~ (N) を使用する以外は同様に画出しを行ったところ、良好な結果が得られた。

【0358】以上の各実施例及び比較例の評価結果を表6に示す。

【0359】

【表6】

トナー キット	現像剤	トナーの 色	重量平均粒径 (μm)	SF-1	SF-2	比B/A	1次転写効率 (%)	2次転写効率 (%)	中抜け	飛び散り	ガサツキ	フルカラー画像 の総合評価
実施例 24	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	◎
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(D)	黒色	6.5	141	125	0.8	98	95	○	○	○	
比較例 11	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	×
	(E)	シアン	5.8	165	155	0.8	91	85	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(F)	黒色	6.6	156	151	0.8	85	80	×	○	×	
比較例 12	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	×
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.0	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(トナー 28)	黒色	6.5	141	126	0.8	75	60	×	△	×	
実施例 25	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	◎
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(F)	黒色	5.8	140	130	0.8	97	97	○	○	○	
実施例 26	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	◎
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(D)	黒色	6.5	141	125	0.8	98	95	○	○	○	
実施例 27	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	○
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(G)	黒色	6.3	140	139	1.0	95	93	○	○	○	
実施例 28	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	△
	(B)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(H)	黒色	6.5	140	126	0.7	91	90	△	○	○	
実施例 29	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	◎
	(I)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	96	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(D)	黒色	6.5	141	125	0.8	98	95	○	○	○	
実施例 30	(A)	マゼンタ	5.8	107	114	2.0	98	97	○	○	○	◎
	(J)	シアン	5.5	107	116	2.1	98	97	○	○	○	
	(C)	イエロー	5.9	108	113	1.8	98	97	○	○	○	
	(D)	黒色	6.5	141	125	0.8	98	95	○	○	○	
実施例 31	(K)	マゼンタ	5.7	106	107	1.3	99	98	○	○	○	○
	(L)	シアン	5.4	106	107	1.4	99	98	○	○	○	
	(M)	イエロー	5.7	107	108	1.1	99	98	○	○	○	
	(N)	黒色	5.9	114	112	0.9	98	97	○	○	○	

評価：◎ (優), ○ (良), △ (普通), × (悪い)

【0360】

【発明の効果】本発明は静電潜像担持体上のトナー像をバイアスが印加されている中間転写材へ転写し、中間転写体上のトナー像を転写材へ転写する画像形成方法において、高画像濃度・潜像再現性を保持しつつ、転写中抜け及び転写効率を向上することが可能でありさらに、高品位で鮮鋭な画像を得ることができる。

【0361】また、本発明の画像形成方法、画像形成装置及びトナーキットはオリジナル画像を良好に再現した多色画像又はフルカラー画像を種々の転写材に形成し得る。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に好適に使用されるフルカラー画像形成用電子写真装置の一例を示す概略図である。

【図2】一成分磁性現像用の黒用現像器の一例を示す概略図である。

【図3】本発明に好ましく用いる感光体の構成の一例を示す概略図である。

【図4】トナーの帯電量を測定する帯電量測定装置の概略図である。

【図5】“転写中抜け”のない良好な画像(a)および“転写中抜け”が生じている不良な画像(b)を示す図である。

【図6】トナーの形状係数SF-1, SF-2に関する、本発明の範囲を示す図である。

【図7】第2転写工程の転写手段として転写ベルトを有する本発明に好適に使用されるフルカラー画像形成用電子写真装置の一例を示す概略図である。

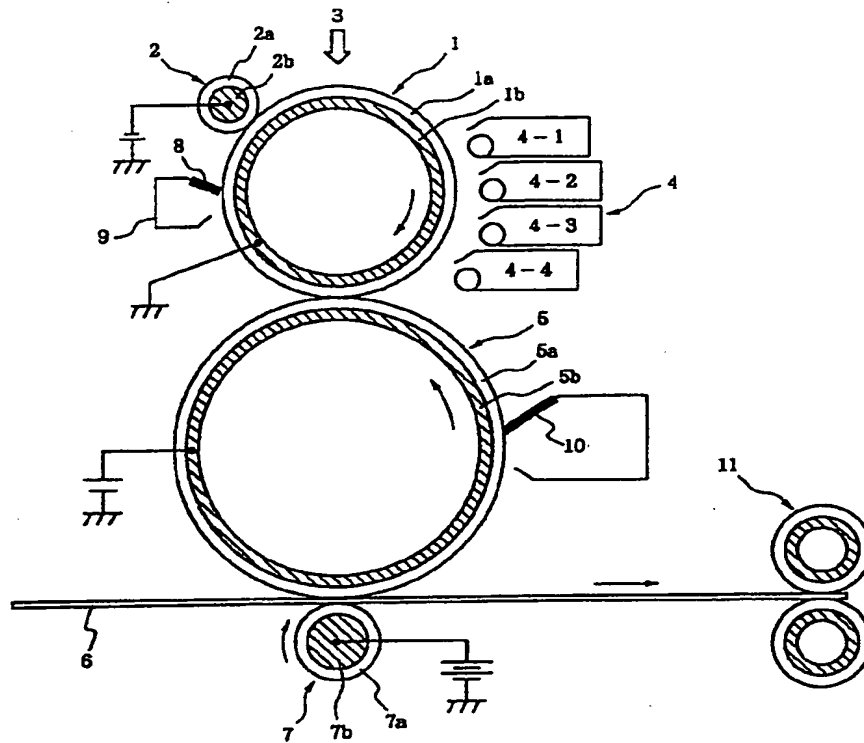
【図8】中間転写体としてエンドレスベルトを有する本発明に好適に使用されるフルカラー画像形成用電子写真装置の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

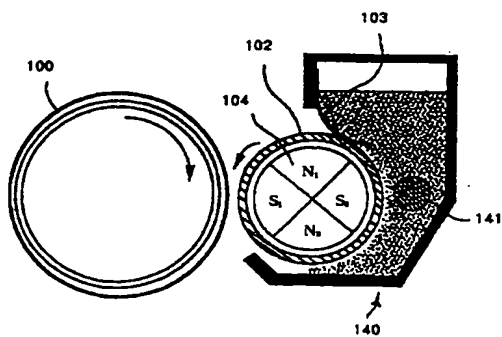
- 1 感光体（静電潜像担持体）
 2 帯電ローラー
 3 露光
 4 4色現像器（4-1, 4-2, 4-3, 4-4）

- 5 中間転写体
 6 転写材
 7 転写ローラー

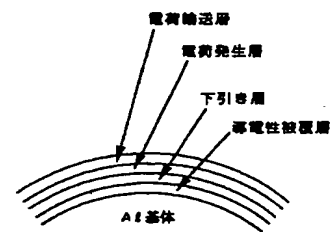
【図1】



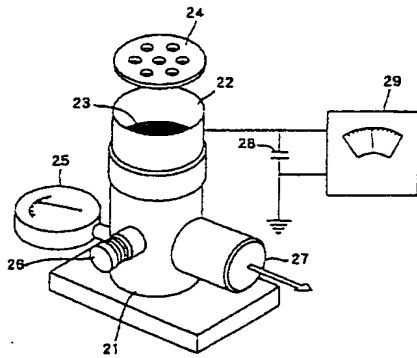
【図2】



【図3】

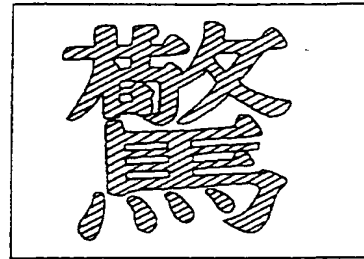


【図4】

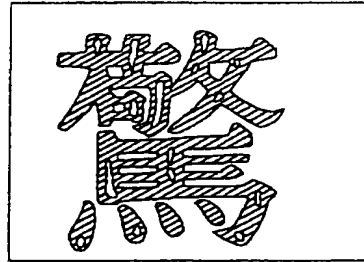


【図5】

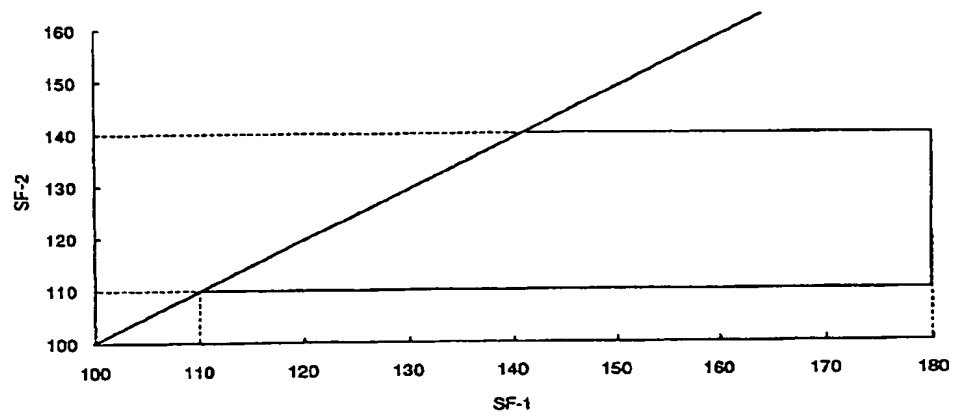
(a)



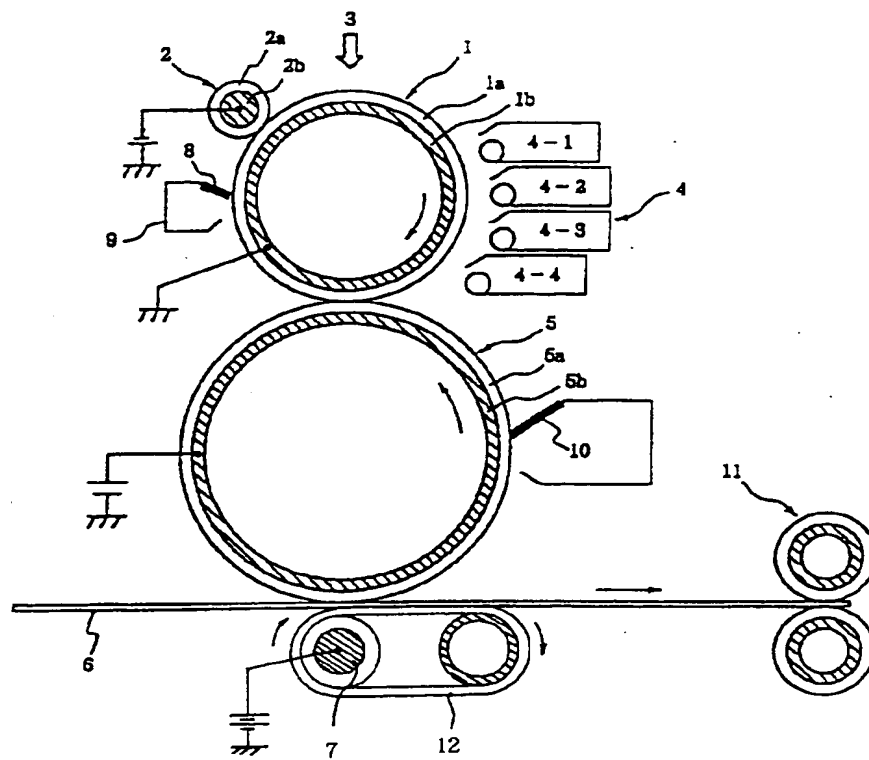
(b)



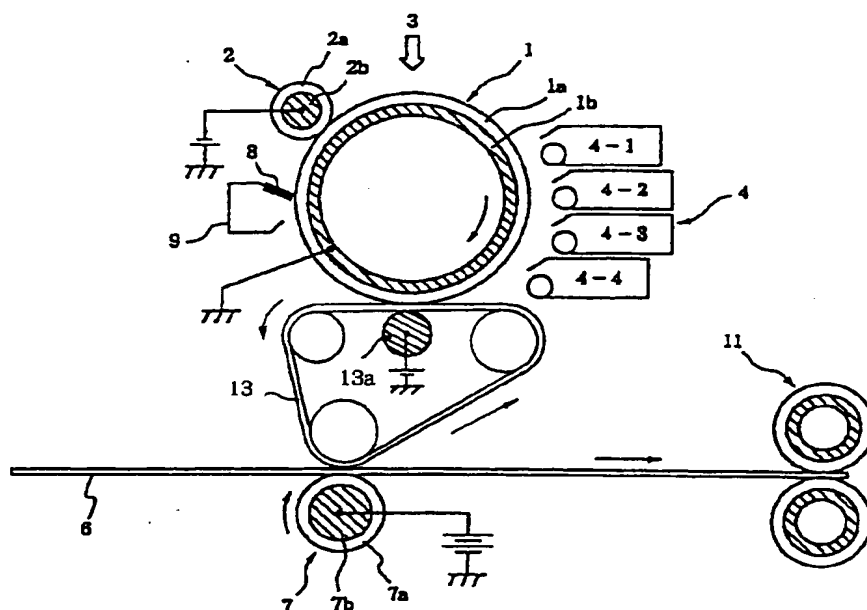
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.6

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

G03G 9/08

374

381

(31)優先権主張番号 特願平7-94160

(32)優先日 平7(1995)3月29日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 西尾 由紀

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 吉田 聡

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 岡戸 謙次

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72)発明者 鶴飼 俊幸

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内